

INSTITUT FÜR ANGEWANDTE PHYSIK
TECHNISCHE UNIVERSITÄT DARMSTADT



Emission von Inversen Opalen aus Seltene Erd-Leuchtstoff

Vom Fachbereich Physik
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

genehmigte
Dissertation

von
Dipl. Phys. Cornelia Lengler
aus Saarbrücken

Darmstadt 2011
D17

Referent:	Prof. Dr. Thomas Walther
Korreferent:	Prof. Dr. Gerhard Birkel
Tag der Einreichung:	13.07.2010
Tag der Prüfung:	25.10.2010

Abstract

Photonic crystals possess a periodically modulated dielectric constant on the scale of the wavelength of light. This influences the local density of optical states, which determine the interaction between the electric field of the structure and an emitter. Especially, forbidden spectral regions can occur, so called band gaps.

This work studied the influence of an inverse opaline structure on the spontaneous emission of trivalent Terbium phosphors.

To provide a homogeneous distribution of the luminescence centers and a regular modulation of the refraction index, the whole photonic band material was composed of luminescing material. A main part of this work concerns of the development of characterization methods for these materials.

It was shown with confocal microscope and cathodoluminescence measurements, that the distribution of luminescence centers was homogeneous through the whole inverse opal.

The self-organized synthesis lead to a low Q-factor of 10 to 20 and to a large number of scattering centers. The average scattering length was determined to be approximately 6 μm .

Nevertheless, a strong influence on the emission spectra was observable. In the region of the wavelength of the bandgap, single spectral lines could be reduced by a factor of 3.0.

This reduction is angle depended because the used material shows an incomplete bandgap. Thus, the spectral composition of the detected light could be controlled with a new set-up, which used objectives with different numerical appertures.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Einführung	5
2.1	Einleitung	5
2.2	Photonische Kristalle	5
2.3	Seltene Erdleuchtstoffe	10
2.4	Photonische Kristalle aus Leuchtstoffen	12
2.5	Fehlstellen in den inversen Opalen	14
3	Charakterisierung der photonischen Struktur	19
3.1	Einleitung	19
3.2	Stoppbandmessungen	19
3.2.1	Einleitung	19
3.2.2	Aufbau	20
3.2.3	Ergebnisse und Diskussion	21
3.3	Messung der Leuchtstoffverteilung mit einem konfokalen Mikroskop	22
3.3.1	Einleitung	23
3.3.2	Aufbau	23
3.3.3	Ergebnisse und Diskussion	25
3.4	Verstärkte Rückstreuung	28
3.4.1	Einführung	28
3.4.2	Experiment	30
3.4.3	Ergebnisse und Diskussion	31
3.5	Zusammenfassung	32
4	Auswirkung der photonischen Struktur auf das Tb-Emissionsspektrum	33
4.1	Emissionsspektrum	33
4.1.1	Einleitung	33

4.1.2	Änderung des Emissionsspektrums durch Synthese . .	33
4.1.3	Einfluss der photonischen Struktur	33
4.1.4	Zusammenfassung	36
5	Aufbau zur Nutzung des richtungsabhängigen Emissionsverhaltens	39
5.1	Einleitung	39
5.2	Experiment, Ergebnisse und Diskussion	39
5.3	Zusammenfassung	43
6	Kathodolumineszenz	45
6.1	Einleitung	45
6.2	Experiment	46
6.3	Ergebnisse und Interpretation	47
6.4	Zusammenfassung	48
7	Zusammenfassung	51
	Anhang	53
	Literatur	53
	Betreute Bachelorarbeiten	57
	Lebenslauf	59
	Danksagung	61
	Eidesstattliche Erklärung	63

Einleitung

Seit einigen Jahren beschäftigt sich die Forschung intensiv mit der Herstellung und Untersuchung photonischer Kristalle. Im Jahre 1987 erschienen nahezu zeitgleich zwei Artikel von Eli Yablonovitch und Sajeev John [1, 2], welche photonische Kristalle zum ersten Mal näher in das Blickfeld der breiten Physikeröffentlichkeit brachten.

In photonischen Kristallen existiert eine periodische Modulation des Brechungsindex, wobei die Periode im optischen Wellenlängenbereich liegt. Dies beeinflusst die lokale Dichte der optischen Zustände, die die Interaktion zwischen dem elektrischen Feld der Struktur und einem Emitter bestimmen. Speziell können verbotene Spektralbereiche, sogenannte Bandlücken, für Photonen auftreten. [3]

Die optischen Eigenschaften der photonischen Kristalle erlauben die Manipulation und Führung von Licht und sind daher für eine Vielzahl von technologischen Anwendungen nützlich. Zum Beispiel können mit ihnen wellenleitende Strukturen mit hohen Krümmungen [4], integrierte optische Systeme [5], Einzelmodenlaser und Telekommunikationslaser mit geringer Schwelle [6] gebaut werden. Ebenfalls wurden photonische Kristalle für Tarnsysteme und Sensoren verwendet. [7, 8] Es gibt außerdem die Idee, photonische Kristalle als Medium mit negativem Brechungsindex zu designen. [9].

Sehr interessant ist die Möglichkeit die spontane Emission von Emittoren in einer photonischen Struktur zu verändern. Es wurden einige Studien durchgeführt; dabei wurde über Q-Dots [10, 11], Farbstoffe [12] und Seltene Erd-Ionen [13, 14] berichtet.

Diese Arbeit untersucht die Auswirkung einer inversen opalinen Struktur auf die spontane Emission von trivalentem Terbium (Tb^{3+}) Leuchtstoffen. Seltene Erden haben eine große industrielle Bedeutung. Sie werden zum Beispiel als Leuchtstoffe in Bildröhren, Fluoreszenzlampen und weißen LEDs zugesetzt. [15, 16, 17] Eine gezielte Änderung des Emissionsspektrums ist ein wichtiges Anliegen, da hiermit eine Kontrolle der Farbe der Lampen und LEDs möglich wird.

Bei den untersuchten photonischen Kristallen besteht das ganze Skelett des inversen Opals aus dem lumineszierenden Material. Dies erlaubt zum Einen eine gleichmäßige Verteilung der Lumineszenzzentren im photonischen Kristall. Zum Anderen ist so die Brechungsindexmodulation im Skelett gleichmäßig. Beides ist wichtig für einen starken und konstanten Einfluss der Bandstruktur auf die Emissionseigenschaften.

Da für eine mögliche industrielle Produktion die Herstellung großer Mengen dieses Materials erforderlich ist, bietet sich eine selbstorganisierte Synthese an. Es wurde gezeigt, dass Lanthanoiddotierte Nanokristalle (z.B. Lanthanphosphatnanokristalle mit eindotierten trivalenten Terbiumionen: $\text{LaPO}_4:\text{Tb}$) gut geeignet sind, einen solchen inversen Opal zu bilden. [18] Das verwendete inverse opaline Material wurde in der Gruppe von Prof. Haase (Universität Osnabrück) hergestellt und bestand aus 70 Gewichtsprozent $\text{LaPO}_4:\text{Tb}$ und 30 Gewichtsprozent SiO_2 .

Ein wesentlicher Teil dieser Arbeit bestand aus der Entwicklung von Charakterisierungsmethoden für diese Materialien.

Diese Arbeit ist folgendermaßen aufgebaut:

- In Kapitel 2 werden die Grundlagen zusammengefasst. Insbesondere werden dem Leser die Eigenschaften photonischer Kristalle dargelegt, die zu der Beeinflussung der Emission führen. Dabei wird begründet, warum das Konzept der inversen Opalen bestehend aus Leuchtstoff so vielversprechend ist. Ebenfalls wird kurz auf die Herstellung der inversen Opale eingegangen. Die Methode der selbstorganisierten Bildung wurde gewählt, da hier die Herstellung großer Mengen möglich ist. Dies führt allerdings zu einer größeren Anzahl möglicher Störungen der photonischen Struktur.
- In Kapitel 3 werden die erzeugten inversen Kristalle charakterisiert. Die Güte wird durch Bestimmung des Q-Faktors aus dem Reflexionsspektrum bestimmt. Eine homogene Leuchtstoffverteilung wird durch Aufnahmen mit einem konfokalen Mikroskop überprüft. Schließlich wird die Anzahl der Störstellen und Risse mit der Methode der verstärkten Rückstreuung quantifiziert.

- In Kapitel 4 wird der Einfluss der photonischen Struktur auf das Emissionsspektrum studiert. Dabei wird gezeigt, dass die Proben der inversen Opalen bestehend aus Leuchtstoff ein verändertes Emissionsspektrum aufweisen. Einzelne Emissionslinien sind in ihrer Intensität reduziert.
- In Kapitel 5 wird ein neuer Aufbau zur Messung der winkelabhängigen Emission präsentiert. Da die Intensität bestimmter Emissionslinien richtungsabhängig variiert, kann durch den Einsatz verschiedener Detektionsaperturen, die Intensität des aufgefangenen Lichts bei diesen Wellenlängen einfach kontrolliert werden.
- In Kapitel 6 werden farbtreue RGB(RotGrünBlau)-Katholumineszenzaufnahmen von photonischen Kristallen gezeigt. Damit kann zum Ersten die Homogenität der Leuchtstoffverteilung untersucht werden, zum Zweiten zeigen sie ebenfalls den Einfluss der Bandstruktur auf das Leuchtverhalten und zum Dritten kann so der Einfluss von Störungen in der photonischen Struktur bewertet werden, die durch den Produktionsprozess induziert werden.
- In Kapitel 7 folgt eine zusammenfassende Bewertung. Die selbstorganisiert gebildeten inversen Opale aus Seltene Erd-Leuchtstoff sind vielversprechende Materialien, die trotz hoher Fehlerrate und geringem Q-Faktor gut zur Beeinflussung des Emissionsspektrums geeignet sind. Diese Beeinflussung kann mit der neuen, hier beschriebenen Methode in-situ kontrolliert werden.

Einführung

2.1 Einleitung

In diesem Kapitel wird zuerst auf die Eigenschaften photonischer Kristalle eingegangen. Dabei wird insbesondere der Begriff der Bandlücke erläutert und wie dieser das Emissionsverhalten von Emitttern innerhalb der Struktur beeinflussen kann.

Dann wird auf Seltene Erden als Emitter eingegangen. Diese spielen in einer Vielzahl von Bereichen eine Rolle. Daher ist eine Kontrolle der spektralen Abstrahlcharakteristik von großer Bedeutung.

Im dritten Teil dieser Einführung werden die verwendeten Materialien vorgestellt: Inverse Opale aus Leuchtstoff. Ebenfalls wird auf die Herstellung der inversen Opale skizziert.

Die verwendete Methode der selbstorganisierten Bildung wurde gewählt, da die Herstellung großer Mengen möglich ist. Im vierten Teil wird auf mögliche Störungen der photonischen Struktur durch die Syntheseart eingegangen.

2.2 Photonische Kristalle

In der Natur gibt es vielfältige photonische Strukturen, die ein faszinierendes Farbenspiel zeigen, das nicht von Farbpigmenten, sondern aus der regelmäßigen Mikrostruktur stammt. Ein Beispiel ist die Seemaus (Abbildung 2.1), deren Stacheln aus hexagonal angeordneten Röhren bestehen, die einen photonischen Kristall bilden. Ein weiteres Beispiel für photonische Kristalle in der Natur sind die Schmetterlinge, z.B. der "Blaue Morpho" (Abbildung 2.1), dessen Flügel aus einer strukturierten Schuppenschicht bestehen, deren Rillen einen photonischen Kristall im Nanobereich bilden. Der Edelopal, der aus Kügelchen aus Kieselgel in



Abbildung 2.1. Beispiele für natürliche photonische Opale: Das linke Bild zeigt eine Seemaus (entnommen aus heise.de) und das rechte Bild einen Schmetterling der Art “blauer Morpho” (photohomepage.de).

regelmäßiger Anordnung aufgebaut ist, ist ein Beispiel eines dreidimensionalen photonischen Kristalls.

Den künstlichen photonischen Kristallen liegt die Idee zu Grunde, ein Material herzustellen, das dieselben Eigenschaften für Photonen besitzt, wie atomare Gitter eines Festkörpers für Elektronen. Elektronen wechselwirken in einem Halbleiter mit dem Potenzial periodisch angeordneter Atome. Die Elektronenenergien, die dabei möglich sind, bezeichnet man als Bänder. Aufgrund der Periodizität der Kristallstruktur und der Tiefe der atomaren Potenziale können das höchste besetzte Energieband (Valenzband) und das Leitungsband voneinander durch eine sogenannte Bandlücke getrennt sein. Falls die Energie einer Elektronenwelle in einer solchen Bandlücke liegt, kann sich die Welle nicht in dem Kristall ausbreiten. [3, 19]

In photonischen Kristallen gibt es analog dazu eine periodische Modulation des Brechungsindex, wobei die Periode im optischen Wellenlängenbereich liegt. Auch hier können Bandlücken entstehen, die Lichtausbreitung und Lichterzeugung beeinflussen. [20, 21] Die Bandlücke bezeichnet das Fehlen von Lichtmoden in bestimmten Frequenzfenstern.

Um diese zu berechnen werden Methoden angewandt, die ähnlich denen zur Berechnung der elektronischen Bandstruktur sind. So werden Eigenfrequenzen und Zustandsdichten von Blochmoden in photonischen Kristallen bestimmt. Dabei gehen diese Berechnungen allerdings von einer unendlich ausgedehnten und perfekten periodischen Struktur aus, so dass es immer Abweichungen zu realen photonischen Kristallen gibt. Im

Folgenden soll die weit verbreitete Methode des Ebene-Wellen-Ansatzes angerissen werden. [22]

Dabei startet man mit der Wellengleichung für das elektrische Feld \mathbf{E} :

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r})) + [\mathbf{1} - \varepsilon(\mathbf{r})] \frac{\omega^2}{c^2} = \frac{\omega^2}{c^2} \mathbf{E}(\mathbf{r}), \quad (2.1)$$

unter der Annahme einer harmonischen Zeitabhängigkeit mit der Frequenz ω . Die dielektrische Konstante ε ist das Quadrat des Brechungsindex bei der Frequenz ω . Für photonische Kristalle ist ε per Definition eine periodische Funktion.

Da die dielektrischen Bestandteile als nichtmagnetisch angenommen werden, geht man zur Vereinfachung zur Lösung des \mathbf{H} -Feldes über:

$$\nabla \times \left(\frac{1}{\varepsilon(\mathbf{r})} \nabla \times \mathbf{H}(\mathbf{r}) \right) = \frac{\omega^2}{c^2} \mathbf{H}(\mathbf{r}), \quad (2.2)$$

weil so der Operator

$$\nabla \times \frac{1}{\varepsilon(\mathbf{r})} \nabla \times \quad (2.3)$$

hermitesch ist und daher seine Eigenwerte $\frac{\omega^2}{c^2}$ reell sind.

Wegen der Periodizität der dielektrischen Konstante $\varepsilon(\mathbf{r})$ ist Blochs Theorem anwendbar, das aussagt, dass die Eigenmoden zusammengesetzt werden können aus Funktionen der Form

$$\mathbf{H}_{\mathbf{n},\mathbf{k}} = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \mathbf{u}_{\mathbf{n},\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (2.4)$$

wobei $u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ die Periodizität des Gitters wiedergibt. An der Kante der Brillouin-Zone wird die Dispersionsrelation $\omega_n(\mathbf{k})$ zurückgefaltet und organisiert sich in Bändern, die mit n nummeriert werden. Alle Moden können mit einem Blochvektor \mathbf{k} aus der ersten Brillouin Zone und dem Integerindex n eindeutig gekennzeichnet werden.

Um die Gleichung 2.2 zu lösen werden sowohl die bekannte, inverse elektrische Konstante und die unbekannte Bloch-Mode in einer Fourierreihe über die reziproken Gittervektoren \mathbf{G} entwickelt:

$$\eta(\mathbf{r}) = \frac{1}{\varepsilon(\mathbf{r})} = \sum_{\mathbf{G}} \eta_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}} \quad (2.5)$$

und

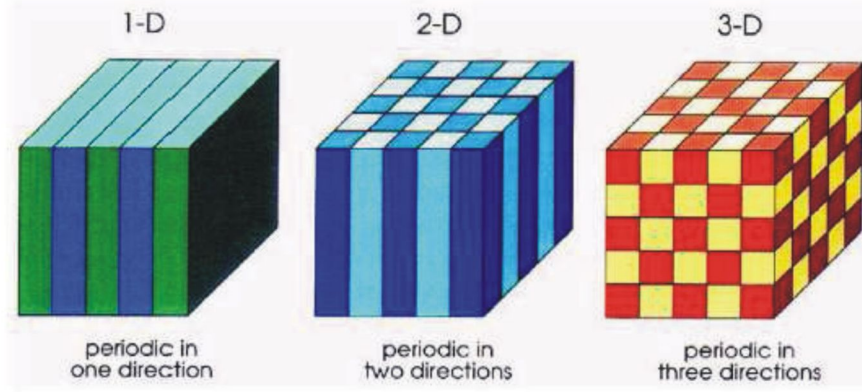


Abbildung 2.2. Schematische Darstellung ein-, zwei- und dreidimensionaler photonischer Kristalle (entnommen aus [22]).

$$\mathbf{H}_{\mathbf{n},\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{G}} \mathbf{u}_{\mathbf{G}}^{\mathbf{n},\mathbf{k}} \mathbf{e}^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\mathbf{r}}. \quad (2.6)$$

Setzt man dies in Gleichung 2.2 ein, so erhält man einen unendlichen Satz von Eigenwertgleichungen:

$$\sum_{\mathbf{G}} \eta_{\mathbf{G}-\mathbf{G}'}(\mathbf{k} + \mathbf{G}') \times [(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \times \mathbf{u}_{\mathbf{G}}^{\mathbf{n},\mathbf{k}}] = \frac{\omega_{\mathbf{n}}(\mathbf{k})^2}{c^2} \mathbf{u}_{\mathbf{G}'}^{\mathbf{n},\mathbf{k}}, \quad (2.7)$$

die numerisch gelöst werden können. Der Lösungsansatz wird nach dem jeweiligen System gewählt. [22] Im Folgenden soll auf das verwendete Material eingegangen werden.

Man unterscheidet eindimensionale, zweidimensionale und dreidimensionale photonische Kristalle (s. Abbildung 2.2), je nach Anzahl der Raumrichtungen mit periodisch moduliertem Brechungsindex. Eindimensionale photonische Kristalle sind schon länger bekannt. Es handelt sich um periodische Mehrschichtsysteme. Sie werden beispielsweise als optische Spiegel (Braggspiegel) z.B. in Laserresonatoren oder als Interferenzfilter benutzt. Bei zweidimensionalen photonischen Kristallen ändert sich der Brechungsindex periodisch in zwei Dimensionen. Diese Kristalle bestehen z.B. aus zylindrischen Hohlräumen, die mit Luft gefüllt sind, und einem hochbrechenden Material für die Zwischenräume. Die Längsrichtung der Zylinder verhält sich gegenüber elektromagnetischer Strahlung homogen. Am Interessantesten sind die dreidimensionalen photonischen Kristalle. Ihre Struktur ist in allen drei Raumrichtungen

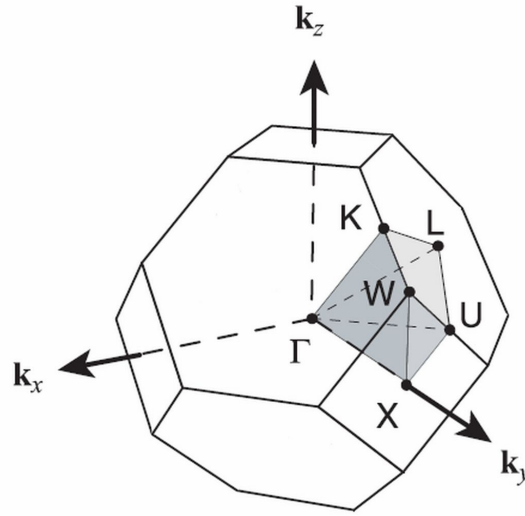


Abbildung 2.3. Brillouin-Zone eines fcc-Gitters. Spezielle Symmetriepunkte werden Γ , L, X, U, K, W genannt. Dies entspricht $(0, 0, 0)$, $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, $(1, 0, 0)$, $(1, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$, $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, 0)$, $(1, \frac{1}{2}, 0)$ in Einheiten von $2\pi/a$ mit der Gitterkonstante a (entnommen aus [23]).

periodisch organisiert. Die Ausbreitung elektromagnetischer Wellen und die spontane Emission durch Emittoren innerhalb der photonischen Struktur wird in alle Richtungen beeinflusst. Es existiert eine sogenannte vollständige photonische Bandlücke, wenn der Brechungsindexkontrast hoch genug ist. In diesem Fall wird die Propagation für eine Wellenlänge vollständig und unabhängig vom Einfallswinkel unterdrückt.

Diese Arbeit befasst sich mit künstlich hergestellten photonischen Kristallen, mit so genannten “inversen Opalen”. Diese weisen eine fcc-Symmetrie auf. Die Brillouin-Zone eines fcc-Kristalls ist in Abbildung 2.3 gezeigt, Punkte spezieller Symmetrie sind markiert. Die Dispersionsrelation wird üblicherweise auf eine stückweise lineare Trajektorie durch die ausgezeichneten Punkte auf der Brillouin-Zone gezeichnet. Die Frequenzachse ist in Einheiten von $\frac{\omega a}{2\pi c} = \frac{a}{\lambda}$ mit der Gitterkonstante a und der Lichtgeschwindigkeit c dargestellt.

In Abbildung 2.4 ist ein Dispersionsdiagramm für die Ausbreitung elektromagnetischer Wellen in einem inversen Opal gezeigt. Die $\Gamma - L$ -Richtung entspricht der $\langle 111 \rangle$ -Richtung im inversen Opal. Der graue Bereich kennzeichnet eine Bandlücke, auch Stoppband genannt. Diese ist aber nur in $\Gamma - L$ -Richtung vorhanden, in andere Kristallrichtungen

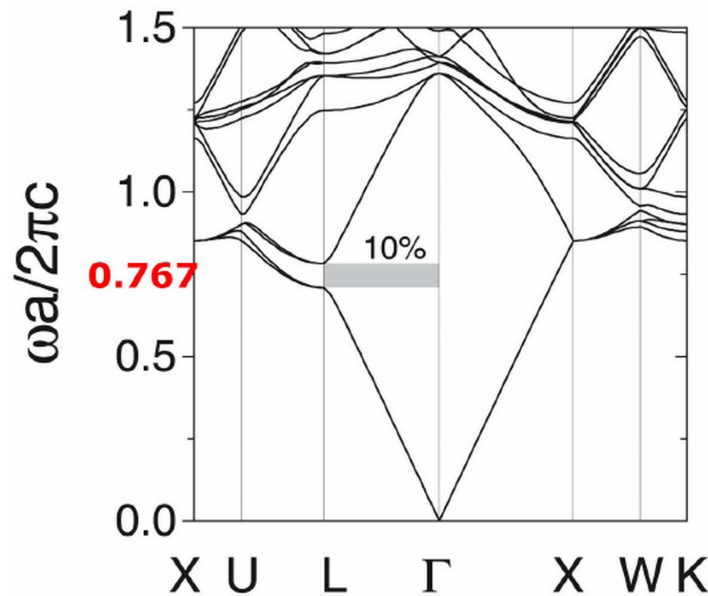


Abbildung 2.4. Dispersionsdiagramm eines idealen invertierter Opals aus Polystyrene und Luft (entnommen aus [23]).

gibt es für diese Wellenlänge erlaubte Moden. Dies nennt man eine unvollständige Bandlücke, welche typisch ist für relativ kleine Brechungsindexänderungen. Vollständige Bandlücken sind zum Beispiel für TiO_2 -Luft inverse Opale möglich.

Befinden sich Emittoren in der photonischen Struktur, so wird erwartet, dass sich die Emission in Bereichen des Stopppandes reduziert wie in in Abbildung 2.5 skizziert. Dies wird in dieser Arbeit untersucht. Im Folgenden wird nun auf den verwendeten Leuchtstoff eingegangen.

2.3 Seltene Erdleuchtstoffe

Die Emission von Seltene Erd-Ionen basiert auf den abgeschirmten f-Schalen-Elektronen. Die Emissionslinien sind viel schmaler als diejenigen von organischen Molekülen. Die Quanteneffizienz ist dabei hoch und Photobleicheffekte kommen im Gegensatz zu Farbstoffmolekülen nicht vor. Dies führt dazu, dass trivalente Seltene Erd-Leuchtstoffe in einer Vielzahl von Bereichen eine Rolle spielen. Außer in Leuchtstoffröhren werden sie auch in Bildschirmen konventioneller Fernsehgeräte und in Plasmabildschirmen eingesetzt. Durch Mischen verschiedener Leucht-

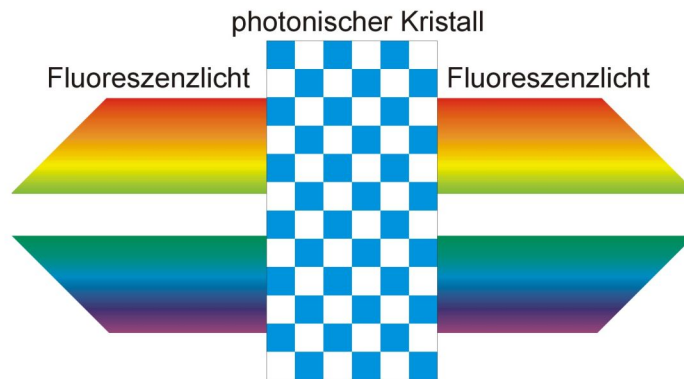


Abbildung 2.5. Das Emissionsspektrum eines eingebetteten Leuchtstoff wird in $\Gamma - L$ -Richtung beeinflusst.

stoffe lassen sich unterschiedliche Farben erzeugen.

Eine relativ neue Entwicklung ist die weiße LED, die traditionelle Lichtquellen ersetzen könnte, da sie klein, sparsam, effizient und langlebig ist. Dabei sind pcLEDs (Phosphor-converted LEDs), in denen eine blaue LED Seltene Erden anregt, eine der vielversprechendsten Technologien. [15, 16, 17] Dabei wird vor allem Cer-Leuchtstoff als gelber Leuchtstoff eingesetzt aber zunehmend werden noch weitere Seltene Erd-Leuchtstoffe [24, 25, 26] als Aktivator und zur Anpassung der Farbe eingesetzt.

In allen genannten Beispiel ist es von großer praktischer Bedeutung das Emissionsspektrum und damit auch die Farbe zu kontrollieren und die Emissionsrichtung dem vorgegebenen Einsatz entsprechend anzupassen.

In dieser Arbeit steht ein neues Leuchtstoffmaterial bestehend aus Terbium-Leuchtstoff im Vordergrund. Trivalente Terbiumionen (Tb^{3+}) wurden bisher in grünen Leuchtstoffen, vor allem in Leuchtstofflampen und Bildröhren, eingesetzt. Auch zeigen sie eine hohe Kathodolumineszenzeffizienz. [27, 28] In dieser Arbeit wurden inverse Opale untersucht, die zu 70 Gewichtsprozent aus terbiumdotierten Lanthanphosphat ($\text{LaPO}_4\text{:Tb}$) bestehen.

Dabei ist für die Herstellung wichtig, dass $\text{LaPO}_4\text{:Tb}$ -Nanopartikel (ca. $10\text{ }\mu\text{m}$ Durchmesser) hergestellt werden können. [29, 30, 18] Dies ist entscheidend, wenn beim Invertierungsvorgang das Template mit ihnen

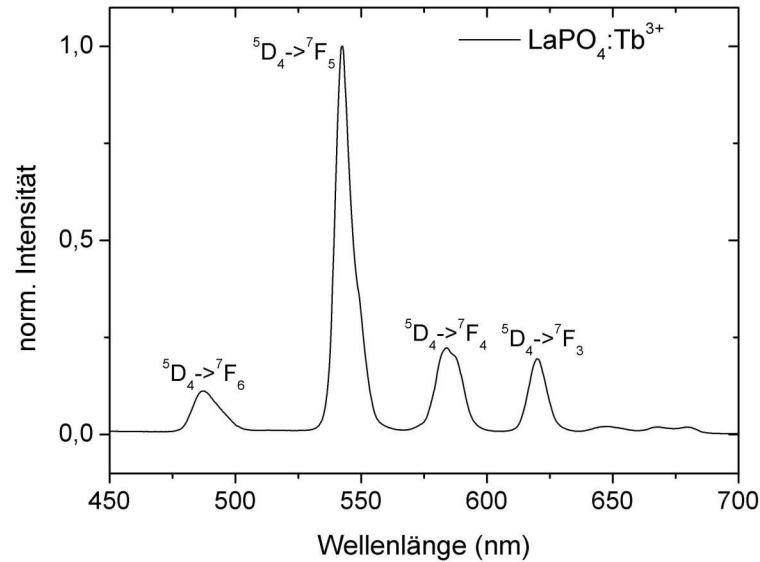


Abbildung 2.6. Emissionsspektrum von $\text{LaPO}_4:\text{Tb}$ mit den Emissionspeaks bei 487 nm ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$), 542 nm ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$), 583 nm ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$), und 620 nm ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$).

gefüllt wird.

Trivalente Seltene Erd-Ionen besitzen Emissionslinien, die schmäler als die Stoppbänder der typischen inversen Opale sind. Abbildung 2.6 zeigt das Emissionsspektrum von $\text{LaPO}_4:\text{Tb}$ -Nanopartikeln. Es zeigt die typischen Emissionsbänder des Tb^{3+} -Ions, die zu dem $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_n$ ($n = 3-6$) Übergangs. Die Emissionspeaks liegen bei 487 nm ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$), 542 nm ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$), 583 nm ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$), und 620 nm ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$).

2.4 Photonische Kristalle aus Leuchtstoffen

Diese Arbeit befasst sich mit künstlich hergestellten photonischen Kristallen, mit so genannten “inversen Opalen”. Bei inversen Opalen wird die Struktur eines künstlich erzeugten Opals verändert. Bei der Herstellung wird dieser als Schablone für die Herstellung inverser Opale benutzt. [31, 32] Inverse Opale bestehen aus einem dichtest gepackten Gitter (fcc) aus Luftkugeln, die eingebettet sind in einem dielektrischen Hinter-

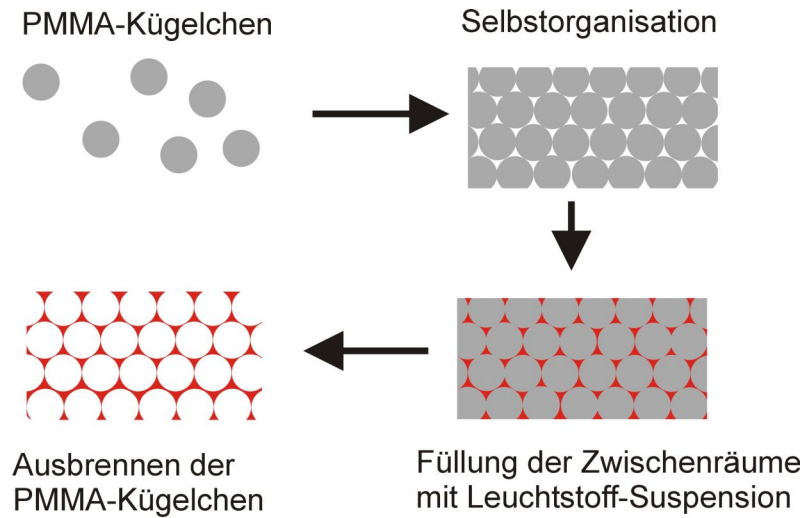


Abbildung 2.7. Herstellung einer inversen Opalstruktur. PMMA-Kügelchen in wässriger Lösung ordnen sich selbstorganisiert zu einer fcc-Struktur, die getrocknet wird und so als Templat für die weiteren Schritte dient. Diese Templatstruktur wird mit einer Precursor-Flüssigkeit gefüllt und die PMMA-Kügelchen ausgebrannt. Zurück bleibt eine inverse Opalstruktur.

grundmaterial. Die genaue Herstellung wird in Abbildung 2.7 skizziert. Eine Elektronenmikroskopaufnahme ist in Abbildung 2.8 zu sehen.

Es wurden einige Studien durchgeführt, die die Änderung der Emission von verschiedenen Materialien in photonischen Strukturen untersuchen. Dabei wurde über Q-Dots [10, 11], Farbstoffe [12] und Seltene Erd-Ionen [13, 14] berichtet.

In den ersten Versuchen wurde eine inverse Opalstruktur aus Silikat hergestellt und versucht, Leuchtstoffnanopartikel in diese zu infiltrieren. Dies war aber schwierig. Abbildung 2.8 zeigt eine Elektronenmikroskopaufnahme einer inversen Opalstruktur. Man sieht die Durchgänge in die nächsten Lufthöhlungen, die den Berührungspunkten der Templatekügelchen vor der Invertierung entsprechen. Diese Durchgänge sind klein und teilweise gar nicht vorhanden. Nanopartikel von 10 nm Durchmesser bleiben schon nach wenigen Lagen stecken.

Außerdem gibt es noch zusätzlich ein Problem. Durch Partikel in den Luftbereichen wird die regelmäßige Brechungsindexmodulation gestört.

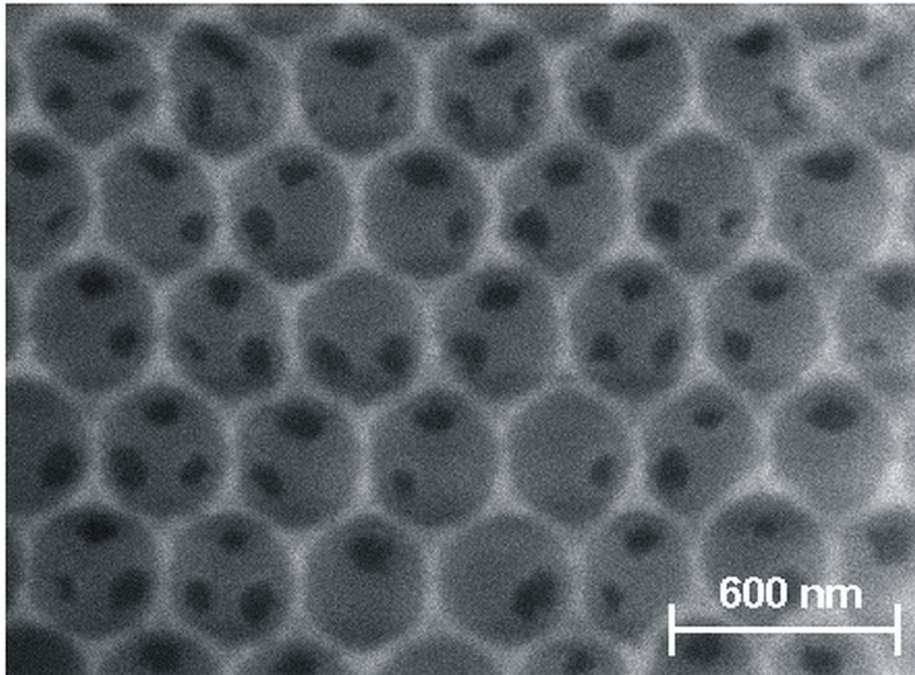


Abbildung 2.8. Elektronenmikroskopaufnahme einer inversen Opalstruktur

Daher wird davon Abstand genommen, in eine passive Gerüststruktur Leuchtstoffpartikel zu infiltrieren. Stattdessen wird der gesamte photonische Kristall aus lumineszierenden Material gebildet.

Das verwendete inverse opaline Material wurde in der Gruppe von Prof. Haase (Universität Osnabrück) hergestellt.

Es wurde gezeigt [18], dass Lanthanoid-dotierte LaPO_4 Nanokristalle sehr gut zur Herstellung eines inversen Opal geeignet sind. Ihre kleine Größe und hohe Löslichkeit erlauben eine komplette Penetration der Templat-Struktur. Das resultierende Material besteht aus 70 Gewichtsprozent $\text{LaPO}_4\text{:Tb}$ und 30 Gewichtsprozent SiO_2 .

2.5 Fehlstellen in den inversen Opalen

Der große Vorteil einer selbstorganisierten Synthese des Materials wie sie in Abbildung 2.7 skizziert wurde, besteht darin, dass große Mengen hergestellt werden können. Dies ist für eine industrielle Verwendung in Lichtquellen essentiell. Diese Herstellungsmethode hat aber auch Nach-

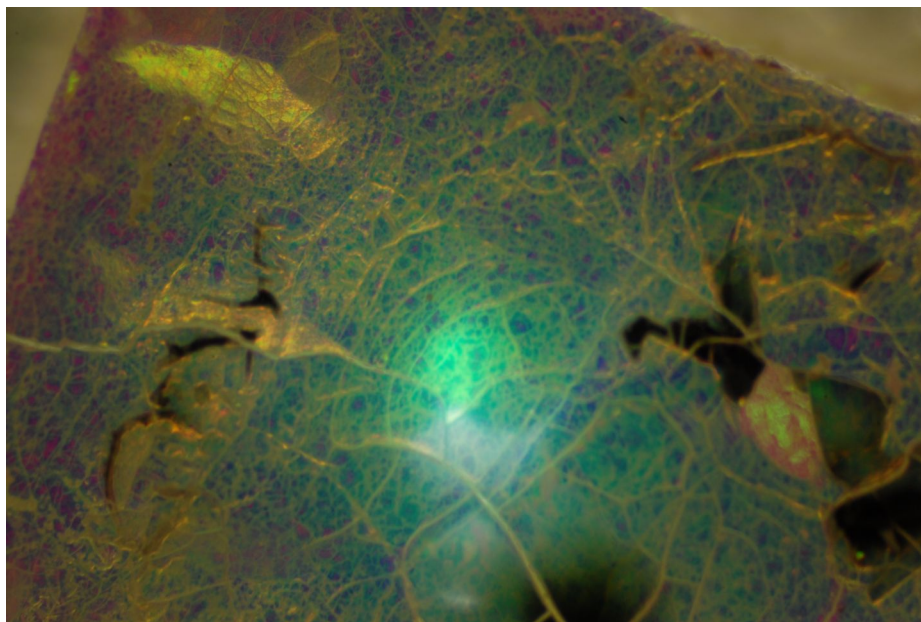


Abbildung 2.9. Foto der verwendeten photonischen Struktur beleuchtet von einer nichtfokussierten Halogenlampe. Der 4x6 mm große Ausschnitt wurde mit Hilfe eines Lichtmikroskopes (Nikon TE 300) aufgenommen.

teile. Zum Beispiel führen Schrumpfprozesse während der Trocknungsphase zur Bildung von Rissen. Für das Lumineszenzlicht, das in der Struktur erzeugt wird, öffnet dies Verlustpfade durch Streuung. In diesem Kapitel soll auf die verschiedenen Unordnungen im inversen Opal eingegangen werden. In Kapitel 3 wird dann der mittlere Abstand von Streuzentren experimentell durch verstärkte Rückstreuung bestimmt und die Auswirkung auf den Q-Faktor analysiert.

Ein realer inverser Opal wird trotz Fortschritten in den Fabrikationsmethoden immer unbeabsichtigte Unordnung aufweisen. So gibt es Fluktuationen in Position und Größe der Bausteine. Dies gilt zwar auch für das lithographisch präparierte Material [33, 34, 35], aber bei selbstorganisiert gebildeten inversen Opalen sind diese Fluktuationen größer [36, 37, 38, 39] (typischerweise 2% bis 5%).

Typische Störungen der untersuchten Strukturen sieht man zum Beispiel in Foto 2.9. Hier sind Risse sichtbar, die Dömanen unterschiedlicher Farbe umschließen. Dies deutet auf eine Kippung dieser Dömanen hin. Außerdem sind schwarze Bereiche sichtbar. Dies sind Kohlenstoffreste: PMMA, das nicht vollständig ausgebrannt wurde. Die Risse entstehen beim Trocknungsprozess und sind ein typisches Problem

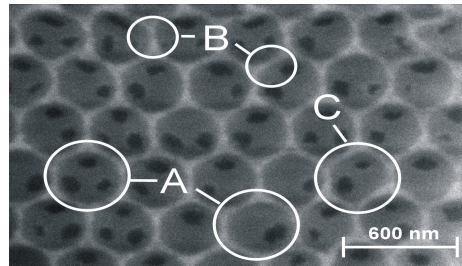


Abbildung 2.10. Elektronenmikroskopaufnahme: Man sieht, dass die Übergänge in die nächste Schicht nur teilweise vorhanden sind (A). Außerdem ist die Wanddicke ungleichmäßig (B). Schließlich sind die Hohlräume teilweise unregelmäßig (C).



Abbildung 2.11. Bei der Sedimentation der Templatekugeln (hier durch Golfbälle skizziert) treten Störstellen auf, weil eine Besetzung einer unregelmässigen Position (durch den roten Golfball dargestellt) möglich ist. Die $\langle 111 \rangle$ -Ebene entspricht der Tischebene.

selbstorganisierter Synthese.

Aber auch in Elektronenmikroskopaufnahmen sind Unregelmäßigkeiten sichtbar (s. Abbildung 2.10). Die Durchgänge in die benachbarte Schicht sind als schwarze Flecken sichtbar. Diese sind unregelmäßig und nicht immer vorhanden (s. Abbildung 2.10A). Dies lässt auf unregelmäßige Wanddicken schließen. Dass die Wände unterschiedlich dick sind, sieht man auch direkt in Abbildung 2.10B. Ein Grund für diese Unregelmäßigkeit liegt in der Variation der Größe, der zur Synthese verwendeten PMMA-Templatekugeln von etwa 5%. Ausserdem kann es beim Invertierungsvorgang dazu kommen, dass die Hohlräume eingedellt werden (s. Abbildung 2.10C).

Viele Störstellen kann man mit gleichgroßen Templatekugeln und weiter optimierten Invertierungsparametern verringern [40, 41], aber



Abbildung 2.12. Bei der Sedimentation der Templatkugeln (hier durch Golfbälle skizziert) treten Unregelmäßigkeiten auf, da neben einer fcc-Struktur (rechtes Bild) auch eine hexagonale Struktur (linkes Bild) auftreten kann.

es gibt beim selbstorganisierten Herstellungsprozess unvermeidbare Probleme. In [Abbildung 2.11](#) und [Abbildung 2.12](#) ist eines skizziert. Wenn sich die Templatkugeln auf eine vorhandene Schicht ablagern, und sich eine Kugel an eine beliebige Position setzt (gelber Golfball), hat die nächste Kugel einer Schicht (roter Golfball) zwei Positionen zur Auswahl: eine “fcc”-Position und eine “hexagonale” Position. Dies führt zu einer Koexistenz von fcc- und hexagonaler Symmetrie und entsprechenden Mikrorissen. An diesen Stellen bilden sich dann beim Trocknungsprozess bevorzugt Makrorisse, wie sie in [Abbildung 2.9](#) sichtbar sind.

Charakterisierung der photonischen Struktur

3.1 Einleitung

In diesem Kapitel werden Methoden zur Charakterisierung der inversen Kristalle beschrieben. Dabei wird zuerst die Güte der Opalstruktur durch Bestimmung des Q-Faktors aus Reflexionsspektren beschrieben. Dann wird durch konfokale Mikroskopie die Leuchtstoffverteilung charakterisiert. Schließlich wird die Anzahl der Störstellen und Risse mit der Methode der verstärkten Rückstreuung bestimmt.

3.2 Stoppbandmessungen

3.2.1 Einleitung

Das Reflexionsspektrum der inversen Opalmaterialien weist einen ausgeprägten Bragg-Reflex auf, der von dem Stoppband der photonischen Bandlücke stammt. [\[22\]](#) Die spektrale Position wird durch den Durchmesser der Makroporen d_k und damit vom Netzebenenabstand ($d_{(111)}$) des fcc-Gitters bestimmt, da gilt

$$d_k = 0.8 \cdot d_{(111)}. \quad (3.1)$$

Die Bragg-Gleichung für Opalstrukturen kann geschrieben werden als

$$\lambda = 2d_{(111)}\sqrt{n_{\text{eff}}^2 - \sin^2 \alpha}. \quad (3.2)$$

Dabei bezeichnet n_{eff} den effektiven Brechungsindex der Probe, der gegeben ist durch

$$n_{\text{eff}} = f_1 \cdot n_1 + f_2 \cdot n_2. \quad (3.3)$$

f_1 und f_2 bezeichnen den jeweilige Volumenanteil der Materialien, und n_1 und n_2 stehen für den entsprechenden Brechungsindex. Bei einer dichtgepackten fcc-Struktur nehmen die Kugeln 74% des Volumens ein. Man erhält somit $f_1 = 0.74$ und $f_2 = 0.26$.

Mit den Brechungsindizes $n_{\text{LaPO}_4} = 1.8$, $n_{\text{SiO}_2} = 1.5$, $n_{\text{air}} = 1.0$ ergibt sich ein effektiver Brechungsindex von 1.17. [18]

Bei der Herstellung der Proben schrumpft die Struktur jedoch und es entstehen abgeflachte Kugeln. Dadurch ist das Verhältnis von 0.74 zu 0.26 nicht mehr gewährleistet.

Man könnte auch an Hand von REM-Aufnahmen den Durchmesser der Hohlräume und damit die Position des Stopppandes abschätzen. Allerdings ist hier der Fehler groß, weil im Schnittbild nicht immer genau die Mitte der Hohlräume getroffen wird und somit der Durchmesser der Kugeln nicht genau wiedergegeben werden kann. Daher sind Reflexionsmessungen genauer.

Der Q-Faktor misst die Energieverluste der Spektrallinie des Braggreflexes und ist durch die Bandweite $\delta\omega$ in Bezug auf die Zentralfrequenz ω_0 definiert

$$Q = \frac{\omega_0}{\delta\omega} \quad (3.4)$$

Der Qualitätsfaktor lässt sich experimentell bestimmen, da sowohl die Resonanzfrequenz als auch die Halbwertsbreite spektroskopisch messbare Größen sind. [22]

3.2.2 Aufbau

Der Aufbau ist in Abbildung 3.1 skizziert. Ein Probenplättchen von etwa 1 mm Dicke und 3 mm Durchmesser wurde auf einem Objektträger mit doppelseitigem Klebeband fixiert. Bei der verwendeten Lichtquelle handelt es sich um die Halogenlampe HL- 2000-B der Firma Mikropack, an die eine Glasfaser (hier verwendete 200 μm Kerndurchmesser) angeschlossen wird. Dieses Licht wird in eine Y-Faser eingekoppelt und an deren Ausgang durch eine Auskoppellinse kollimiert. Das Licht trifft parallel zur $\langle 111 \rangle$ -Ebene auf die Probe und das reflektierte Licht wird durch dieselbe Faser zu dem Spektrometer Ava-Spec-1024-2 der Firma Avantes geführt und detektiert. Die 1024 Spektral-Kanäle sind in einen Wellenlängenbereich von 347.5 nm bis 842.8 nm eingeteilt.

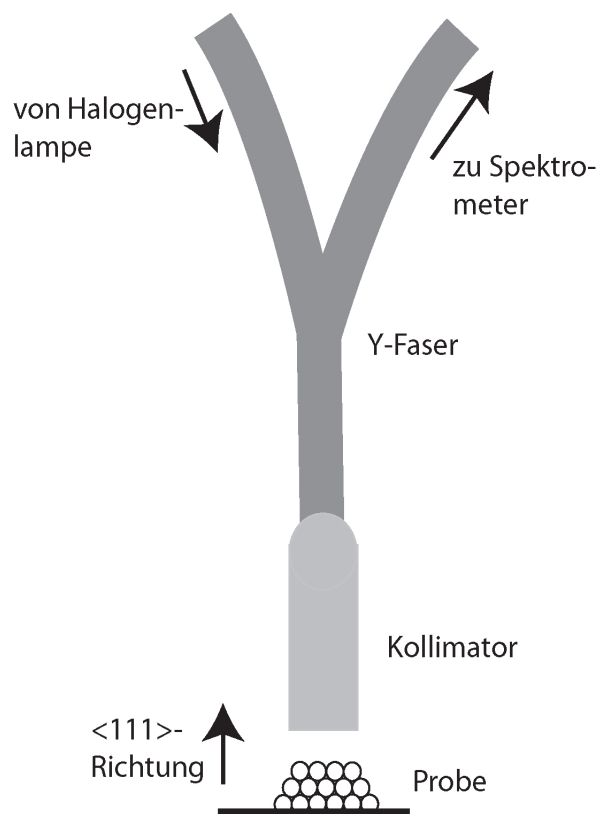


Abbildung 3.1. Licht einer Halogenlampe wird durch eine Faser zur Probe geleitet und durch eine Kollimatorlinse kollimiert. Das reflektierte Licht wird durch dieselbe Faser zu einem Spektrometer geführt und detektiert.

Die Reflexionsspektren wurden mit dem Spektrum eines Referenzstandards (Spektralon) normiert, der den Lambert-Reflektor darstellt.

3.2.3 Ergebnisse und Diskussion

In Abbildung 3.2 sind typische Reflexionsspektren für zwei verschiedene Proben gezeigt. Es konnten Strukturen mit Stoppbändern im blauen, grünen und roten (nicht gezeigt) Spektralbereich erzeugt werden. Dabei ist zu beachten, dass die Struktur bei der Herstellung des inversen Opals um etwa 20% schrumpft. Dabei ändern sich die Füllfaktoren von Luft und Leuchtstoff, deren Werte für einen perfekten inversen Opal in Gleichung 3.3 angegeben wurden. Damit ändert sich der effektive Brechungsindex.

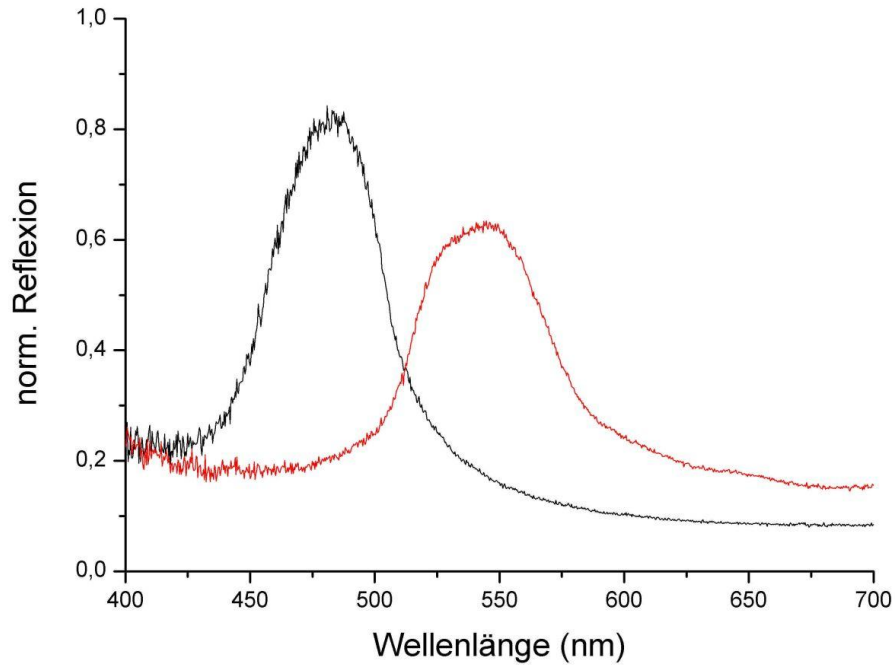


Abbildung 3.2. Reflexionsspektren für zwei verschiedene inverse Opale. Sie weisen je einen starken Bragg-Reflex auf, der von dem Stopband der photonischen Bandlücke stammt.

Der Q-Faktor wurde aus Bild 3.2 zu $11(\pm 1)$ bzw $18(\pm 1)$ bestimmt. Dies ist wenig im Vergleich zu lithographisch erzeugten Materialien, wo Werte über 10^6 erreicht werden. [35] Der geringe Q-Faktor ist aber nicht zu vermeiden, wenn man die Herstellung mit der Methode des selbstorganisierten Wachstums wählt, um eine Produktion großer Mengen zu ermöglichen. Es wird später gezeigt, dass die opaline Struktur das Emissionsspektrum dennoch deutlich beeinflusst.

3.3 Messung der Leuchtstoffverteilung mit einem konfokalen Mikroskop

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit Reflexions- und Fluoreszenzmessungen an den photonischen Kristallen mit einem konfokalen Mikroskop, die

zum Zweck haben, die Leuchtstoffverteilung in der untersuchten Probe zu charakterisieren.

3.3.1 Einleitung

Ein konfokales Mikroskop ist ein Rastermikroskop mit einer höheren Auflösung als ein “normales” Lichtmikroskop, da das kohärente Anregungslicht einer Laserquelle durch eine Apertur, hier eine Single-Mode-Faser, geführt wird. Diese Apertur ist konfokal zu dem zu untersuchenden Punkt der Probe, wie auch zu einer weiteren Apertur, ebenfalls eine Single-Mode-Faser, welche sich vor dem Detektor befindet, und in die Fluoreszenz- bzw. Reflexionslicht der Probe fokussiert wird. Der genaue Aufbau wird im nächsten Abschnitt beschrieben.

Die Auflösung des konfokalen Mikroskops kann sowohl in transversaler x/y- als auch in axialer z-Richtung durch das Rayleigh-Kriterium abgeschätzt werden. [42] Dabei gilt:

$$\Delta x = \Delta y = \frac{0.61 \cdot \lambda}{\text{NA}} \quad (3.5)$$

$$\Delta z = \frac{1.7 \cdot \lambda}{\text{NA}^2} \quad (3.6)$$

Bei einer Wellenlänge von $\lambda_r = 473 \text{ nm}$ für Reflexionslicht (r) und einer angenommenen Wellenlänge von $\lambda_f = 600 \text{ nm}$ für Fluoreszenzlicht (f) und der numerischen Apertur $\text{NA} = 0.65$ der eingesetzten Objektive, ergeben sich für die Auflösungsvermögen des konfokalen Mikroskops folgende Werte [43]:

$$\Delta x_r = \Delta y_r = 0.444 \text{ } \mu\text{m}$$

$$\Delta z_r = 1.903 \text{ } \mu\text{m}$$

$$\Delta x_f = \Delta y_f = 0.563 \text{ } \mu\text{m}$$

$$\Delta z_f = 2.414 \text{ } \mu\text{m}$$

Ein Vergleich zwischen dem maximalen abgeschätzten Auflösungsvermögen von 444 nm und der Größenordnung der Struktur der untersuchten Probe, die wie in Abbildung 2.8 zu sehen ca. 300 nm beträgt, macht deutlich, dass die Struktur des photonischen Kristalls mit dem konfokalen Mikroskop nicht aufgelöst werden kann. Dennoch lassen sich detaillierte Untersuchungen über die Leuchtstoffverteilung im inversen Opal machen.

3.3.2 Aufbau

Eine Skizze des Aufbaus ist in Abbildung 3.3 zu sehen. Bei der Laserquelle handelt es sich um einen kompakten, diodengepumpten Festkörper-Laser

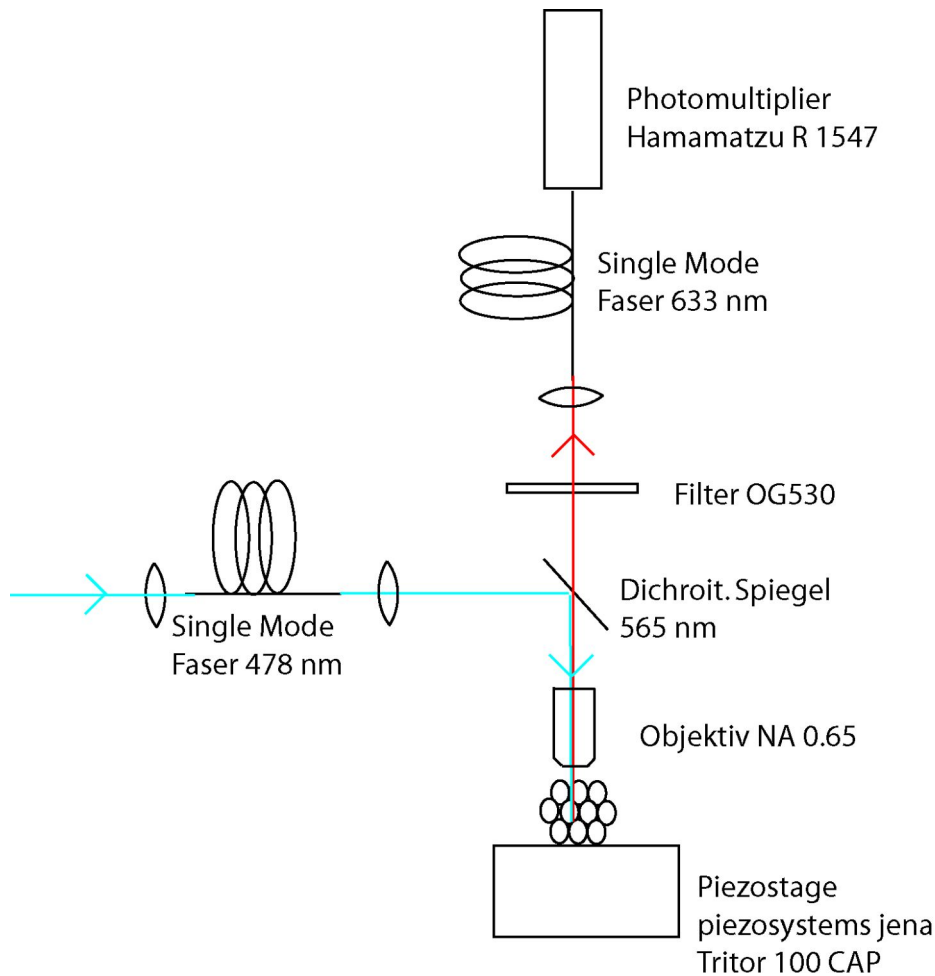


Abbildung 3.3. Aufbau des konfokalen Mikroskops: Anregungslicht einer Laserquelle wird durch eine Apertur, hier eine Single-Mode-Faser, und auf die Probe fokussiert. Reflexions- bzw Fluoreszenzlicht wird auf eine weitere Apertur, ebenfalls eine Single-Mode-Faser, fokussiert, welche sich vor dem Detektor befindet.

(Cobolt, Cobolt Blues) mit einer Wellenlänge von 473 nm und einer Ausgangsleistung von 40 mW. Dem Laser folgt ein Faraday-Isolator (Linos, FI-5001780-5 SV, nicht gezeigt) um Rückreflexe in den Laser zu verhindern. Dann wird durch einen Akustooptischen Modulator (Isomet, AOM 1206C-833, nicht gezeigt), der an einen Frequenzgenerator (Votcraft, Sweep/Function Generator 7202) angeschlossen ist, eine Amplitudenmodulation auf den Laserstrahl injiziert und dann in eine Glasfaser eingekoppelt. Nach dem Austritt aus der Faser trifft der Laserstrahl auf einen dichroitischen Strahlteiler (LOT, ch 565dcxr). Von diesem gelangt der

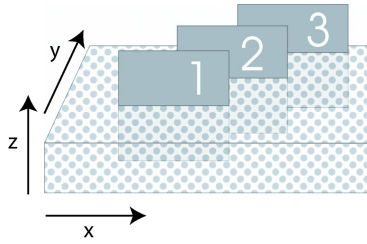


Abbildung 3.4. Im Folgenden werden drei Schnitte untersucht mit $80\text{ }\mu\text{m}$ x $80\text{ }\mu\text{m}$ Kantenlänge und $13\text{ }\mu\text{m}$ Abstand

Strahl zum Objektiv (Nikon, 40/0.65) und wird auf die Probe fokussiert, die sich auf einem Objektträger befindet. Der Objektträger wiederum befindet sich auf einem 3D-Piezo-Positioniersystem (Piezosystem Jena, Tritor 100 CAP). Mit diesem Positioniersystem ist es möglich, den Objektträger über $80\text{ }\mu\text{m}$ in alle drei Raumrichtungen zu bewegen und somit die Probe zu verschieben. Blaues Reflexions- bzw. rotes Fluoreszenzlicht gelangt durch das Objektiv zurück auf den dichroitischen Strahlteiler. Hinter diesem besteht die Möglichkeit, für Fluoreszenzmessungen einen Farbfilter (OG 530 Schott) in den Strahlengang zu stellen, um blaues Licht zu blocken. Das Reflexions- bzw. Fluoreszenzlicht wird nun abermals in eine Glasfaser eingekoppelt und durch diese in einen Photomultiplier geleitet. Das Photomultipliersignal gelangt über einen Transimpedanzverstärker (IUW), der das Ladungssignal in ein Spannungssignal umwandelt, zu einem Lock-In-Verstärker (EG&G Princeton Applied Research, Model 5210), an den als Referenzsignal die Frequenz des akustooptischen Modulators angeschlossen ist. Der Lock-In-Verstärker verbessert das Signal-zu-Rausch-Verhältnis. Das Ausgangssignal des Lock-In-Verstärkers wird über die Datenerfassungskarte (DAQ) eines PCs (PC) eingelesen und zusammen mit den Koordinaten gespeichert.

3.3.3 Ergebnisse und Diskussion

Im Folgenden werden drei Schnitte (wie in [Abbildung 3.4](#) angedeutet) durch eine inverse Opalprobe gezeigt, wobei das Stoppband sich nicht mit dem Anregungslicht oder dem Fluoreszenzlicht überlappt. Das Emissionsspektrum wird also nicht durch die Bandstruktur beeinflusst.

In [Abbildung 3.5](#) werden links die Reflexionsbilder und rechts die Fluoreszenzbilder gezeigt.

Bei Betrachtung der linken Reflexionsbilder fällt auf, dass Reflexion in z-Richtung nur bis ca. $20\text{ }\mu\text{m}$, was der Hälfte des Scanbereichs entspricht,

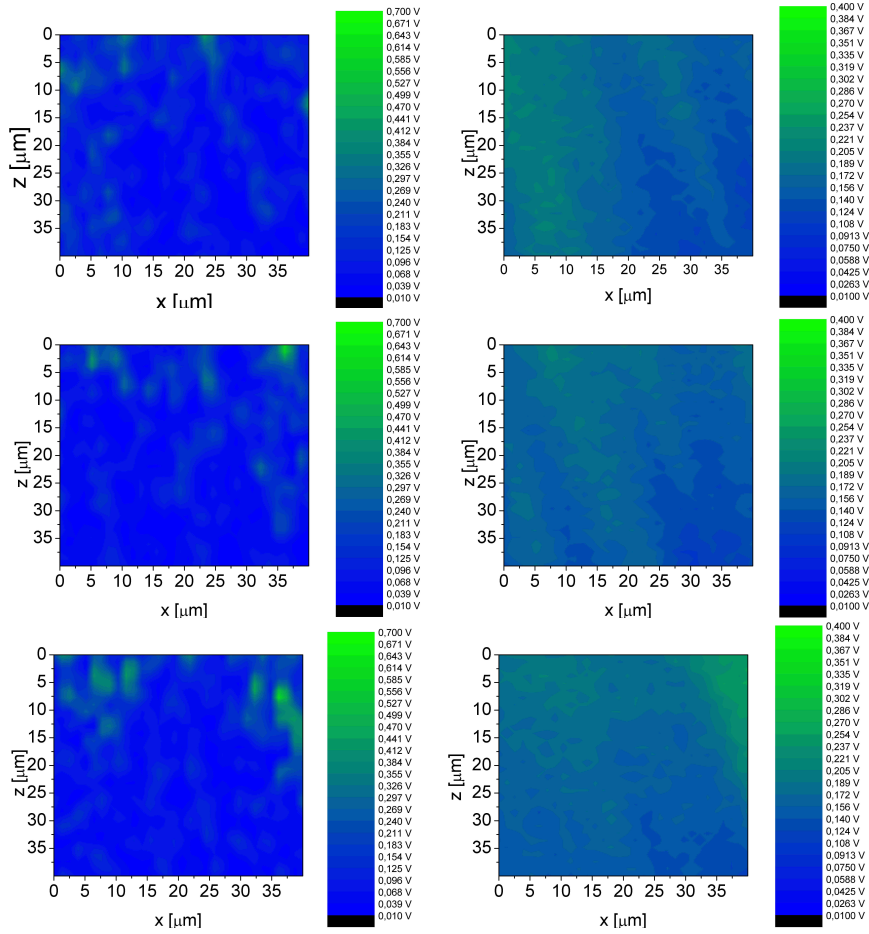


Abbildung 3.5. Hier werden drei Schnitte durch einen inversen Opal untersucht. Die Kantenlänge der Schnitte beträgt $80 \mu\text{m} \times 80 \mu\text{m}$ Kantenlänge. Die drei Schnitte sind je $13 \mu\text{m}$ versetzt. Links sieht man das Reflexionsbild, rechts das dazugehörige Fluoreszenzbild. z entspricht einer Richtung senkrecht zur Oberfläche in die Probe hinein, x entspricht einer Richtung parallel zur Oberfläche. Aufgetragen ist jeweils das Photomultipliersignal in Volt.

zu sehen ist. Um eine Aussage darüber machen zu können, wie sich die reflektierte Intensität bei zunehmender Scantiefe im Mittel verhält, wurden bei jeder z -Koordinate die in x -Richtung gemessenen Spannungen am Photomultiplier addiert und graphisch über z dargestellt. Man findet, dass wie erwartet die gemessene Spannung im Mittel mit zunehmender Tiefe z exponentiell abfällt.

Abbildung 3.6 zeigt ein Beispiel für das untere Bild in Abbildung 3.5, in die eine Funktion der Form $U(z) = c \cdot e^{-az}$ angepasst wurde. Das exponentielle Abfallen der reflektierten Intensität mit zunehmender

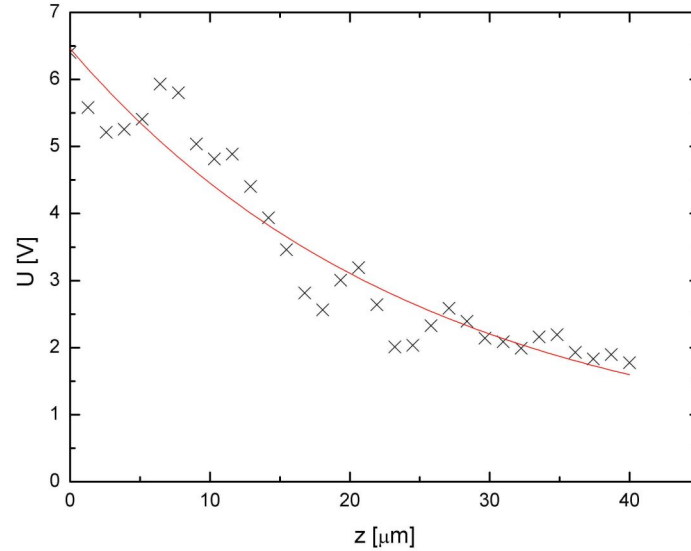


Abbildung 3.6. Aus dem unteren, linken Bild aus Abbildung 3.5 wurde eine Eindringtiefe berechnet. Dabei wird über jede Zeile, d.h. in x-Richtung gemittelt.

Scantiefe ist auf Streuung an Störstellen und Unregelmäßigkeiten in der Probe zurückzuführen. Aus Abbildung 3.6 ergibt eine Eindringtiefe von $13.0 \mu\text{m}$ ($\pm 2.2 \mu\text{m}$). Die ermittelte Eindringtiefe variiert aber von Bild zu Bild stark, da nur lokale Untersuchungen möglich sind, so dass kein eindeutiger Wert für die gesamte Probe zu bestimmen ist. Außerdem kommt es zu Absorption, was das Messergebnis verfälscht. Daher wird im nächsten Abschnitt mit der Methode der verstärkten Rückstreuung eine alternative Methode präsentiert, um die Anzahl der Störstellen zu quantifizieren.

Beim direkten Vergleich zwischen Reflexions- und Fluoreszenzmessung fällt auf, dass oftmals die Koordinaten von Punkten hoher Reflexion mit denen hoher Fluoreszenz übereinstimmen, wie z.B. in Abbildung 3.5 in den oberen Bildern in den rechten oberen Ecken zu sehen ist. Dies passt nicht zu einer intakten photonischen Struktur. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass an diesen Stellen die photonische Struktur kollabiert ist und eine erhöhte Konzentration von leuchtendem Material vorliegt. Stellen hoher Reflexion hingegen, bei denen keine hohe Fluoreszenz festzustellen ist, wie es z.B. in Abbildung 3.5 in den mittleren Bildern in

den rechten Ecken der Fall ist, lassen hingegen auf Hohlräume schließen. Eine homogene Leuchtstoffverteilung ist eine wichtige Voraussetzung für eine starke, von der Bandstruktur beeinflusste Emission. Bei Betrachtung der Höhenliniendiagramme der Fluoreszenzmessungen fällt auf, dass bei jeder Messung große Gebiete erhöhter Fluoreszenz mit gleicher Intensität zu erkennen sind. Somit kann man also davon ausgehen, dass es gut gelungen ist, den Leuchtstoff homogen in das Opaltemplate einzubringen und bei der Invertierung zu erhalten. Das Material ist daher für eine weitere Verwendung gut geeignet.

3.4 Verstärkte Rückstreuung

Es wurde mit Hilfe der Methode der verstärkten Rückstreuung (*Enhanced Backscattering*) die mittlere freie Weglänge von Photonen mit Frequenzen außerhalb der Bandlücke der inversen Opalen untersucht. Diese Methode ist besonders geeignet, die zufällige Streuung in photonischen Kristallen zu quantifizieren, da es im Gegensatz zu den konfokalen Mikroskopaufnahmen des vorigen Kapitels schon von sich aus über das volle Probenvolumen mittelt. Es wurde dabei ein mittlerer freier Weg von etwa $6\ \mu\text{m}$ gefunden.

3.4.1 Einführung

In homogenen dielektrischen Medien propagiert Licht entlang geraden Trajektorien. Jede Inhomogenität führt zu Streuung. Wenn ein Medium viele Inhomogenitäten aufweist, kann Licht viele Male gestreut werden. Der mittlere Weg zwischen Streuereignissen nennt man mittlere Weglänge l_s . Von Vielfachstreuung kann gesprochen werden, wenn die Probendicke größer als der mittlere freie Weg wird. Unabhängig davon kann der photonische Kristall als "schwach streuend" bezeichnet werden, wenn die ermittelten mittleren Weglängen groß im Vergleich zu der verwendeten Lichtwellenlänge sind. [44]

In Abbildung 3.7 ist die Idee schematisch dargestellt. Licht fällt von links auf die Probe. Es ist ein beliebiger Streuweg zwischen den Punkten A und B an der Oberfläche dargestellt. Nun ist der umgekehrte Weg von B nach A genauso wahrscheinlich. Für einen senkrechten Rückstreuwinkel kommt es zur Interferenz, die vom Abstand d der Punkte A und B abhängt. Das Interferenzbild ist im rechten Bild dargestellt. Summiert man über alle d , erhält man einen fast dreieckigen Peak im Rückstreu-

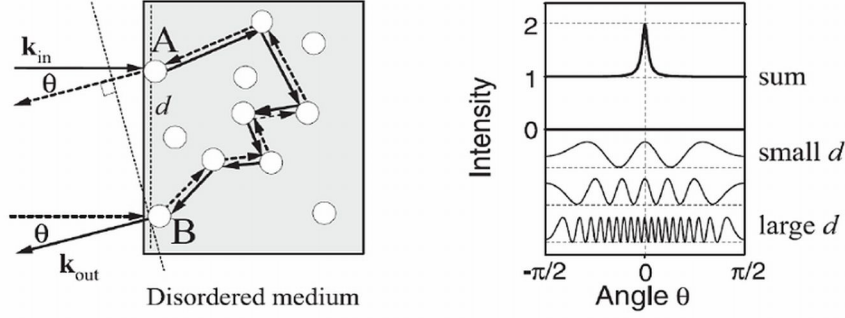


Abbildung 3.7. Schematische Erklärung der Methode der verstärkten Rückstreuung entnommen aus [23]. Eine ebene Welle trifft auf ein Medium. Jede Zufallsweg hat einen zeitinversen Gegenpart. Das Fernfeld-Interferenzbild in Rückstreuung $\Theta = 0$ hängt von dem Abstand von A und B ab. Summiert man über alle Pfade, erhält man den sogenannten Rückstreuungskonus.

ungsspektrum. Die Form und speziell die Breite dieses Peaks hängt von der mittleren Weglänge im Medium ab.

Die genaue Form der Rückstreuung kann durch Diffusionstheorie gut beschrieben werden: [45]

$$\gamma = \frac{3 \cos \Theta}{l^3 \xi^3} \left[1 + \tau_0 \xi - \frac{1}{1 + \cos \Theta} \right] + \frac{3}{2l^3} \frac{\alpha + v[1 - e^{-2\tau_0 \alpha}]}{\alpha v[(v + \alpha)^2 + u^2]} \quad (3.7)$$

mit den Abkürzungen

$$\begin{aligned} \alpha &= k_0 l |\sin \Theta|, \\ u &= k_0 l (1 - \cos \Theta), \\ \text{und } v &= \frac{1}{2} \xi \left(1 + \frac{1}{\cos \Theta} \right). \end{aligned}$$

Dabei ist

$$\begin{aligned} \xi &= 1, \\ \tau_0 &= 2/3, \\ k_0 &= \frac{2\pi}{\lambda}, \\ \lambda &= 632 \text{ nm}. \end{aligned}$$

Der erste Teil von Gleichung 3.7 beschreibt den Untergrund, während der zweite Teil den dreieckigen Peak enthält.

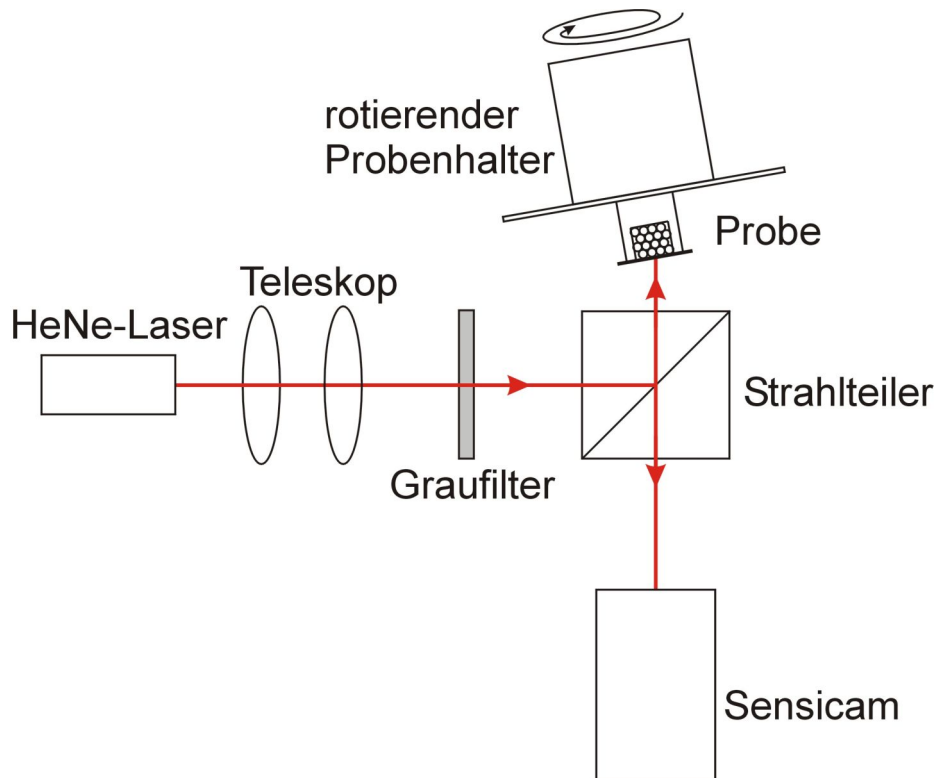


Abbildung 3.8. Licht eines HeNe-Laser wird aufgeweitet, mit einem Strahlteiler auf die Probe gelenkt und das gestreute Licht mit einer CCD-Kamera detektiert. Die Probe wurde rotiert, um Speckle-Mittelung durchzuführen, und sie wird leicht gekippt, um direkte Reflexe zu vermeiden.

3.4.2 Experiment

Es wurde verstärkte Rückstreuung mit einer Off-Center-Rotationsmethode gemessen. [44] Dabei wurde ein HeNe-Laser (Uniphase 1105P) mit einer Wellenlänge von 632 nm verwendet, da diese weit entfernt von den Stoppbändern liegt.

Der Strahl wurde mit einem Strahlteiler auf die Probe gelenkt und das reflektierte Licht mit einer CCD-Kamera (PCO SensiCam) detektiert. Die Probe war leicht gekippt um direkte Reflexe auf die Kamera zu vermeiden. Die Probe wurde motorisch rotiert, um eine Speckle-Mittelung durchzuführen (s. Abbildung 3.8).

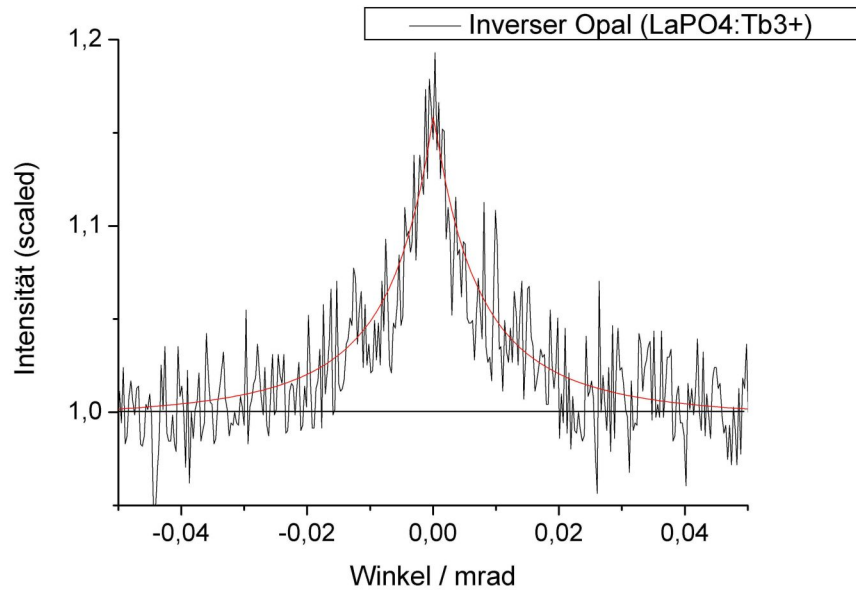


Abbildung 3.9. Verstärkte Rückstreuung: An die gemessenen Daten (schwarze Linie) wurde die Funktion 3.7 angepasst (rote Linie). Es ergibt sich eine mittlere Streulänge von $6.14 \mu\text{m}$ ($\pm 0.02 \mu\text{m}$.)

3.4.3 Ergebnisse und Diskussion

Aus dem Bild der Kamera wurde eine Zeile entnommen, in der der hellste Punkt liegt und in Abbildung 3.9 dargestellt (Schwarze Linie). Die X-Achse ergibt sich durch Umrechnung der Pixelnummer in eine Winkelangabe, durch Beachtung des Abstandes der Kamera von der Probenoberfläche, der Chipgröße und der Vergrößerung des verwendeten Objektivs. Eine Funktion nach Gleichung 3.7 wurde angepasst, wobei die einzigen freien Parameter die mittlere Weglänge und die Amplitude sind. Aus dem Fit ergibt sich eine mittlere Weglänge von $6.14 \mu\text{m}$ ($\pm 0.02 \mu\text{m}$), was etwa 20 Gitterperioden entspricht. Dies ist verträglich mit dem im vorigen Kapitel gewonnenen Ergebnis, wonach die Anzahl der Störstellen im Vergleich zu lithographisch hergestellten Proben groß ist. Inwieweit sich dies auf den angestrebten, photonischen Effekt auswirkt, wird im nächsten Kapitel geprüft.

3.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden die inversen Opale charakterisiert. Die Leuchtstoffverteilung wurde durch Aufnahmen mit einem konfokalen Mikroskop als gleichmäßig eingeschätzt. Dies ist eine wichtige Voraussetzung für weitere Experimente. Zusätzlich wurde der Q-Faktor durch Reflexionsmessung zu etwa 20 bestimmt. Die optische, mittlere Weglänge beträgt etwa $6\text{ }\mu\text{m}$. Dies wurde mit der Methode der verstärkten Rückstreuung vermessen. Diese Werte sind für selbstorganisiert gebildete inverse Opale typisch. [36] In den nächsten Kapiteln konnte festgestellt werden, dass die photonische Struktur dennoch einen starken Einfluss auf das Emissionsspektrum hat.

Auswirkung der photonischen Struktur auf das Tb-Emissionsspektrum

4.1 Emissionsspektrum

4.1.1 Einleitung

Wenn die Struktur des inversen Opals intakt ist und die spektrale Position von einer der Emissionslinien mit dem Stoppband der Struktur überlappt, dann erwartet man eine Reduktion der Emissionsintensität in $\langle 111 \rangle$ -Richtung. Dazu wird in Abschnitt 4.1.3 ein Aufbau vorgestellt und die Ergebnisse präsentiert und diskutiert. Zuerst soll aber in Abschnitt 4.1.2 gezeigt werden, dass das Emissionsverhalten durch die Formung des inversen Opals nicht gestört wird.

4.1.2 Änderung des Emissionsspektrums durch Synthese

Während der Synthese werden die Leuchtstoffnanopartikel u.a. stark erhitzt (s. Abschnitt 2.4). Daher wurde das Emissionsspektrum des Leuchtstoffs vor und nach der Synthese zum inversen Opal verglichen. Um einen photonischen Effekt auszuschließen, wurde der inverse Opal dazu mechanisch zermahlen. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.1 gezeigt. Die beiden Emissionsspektren unterscheiden sich nicht signifikant, d.h. daraus lassen sich keine Einflüsse durch die Herstellung der inversen Opalstruktur ableiten.

4.1.3 Einfluss der photonischen Struktur

Messung des Photolumineszenzspektrum

Bild 4.2 zeigt den experimentellen Aufbau, um das Photolumineszenzspektrum zu untersuchen. Licht einer Hochdruck-Quecksilberlampe regt die Seltenen Erd-Ionen an. Dabei wird ein Filter benutzt, um den

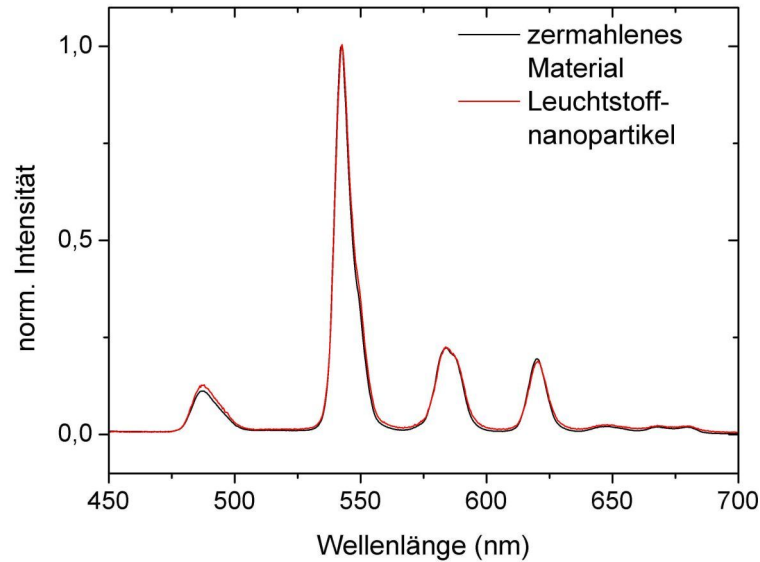


Abbildung 4.1. Das Emissionsspektrum von Tb-Leuchtstoffnanopartikel (rote Linie) unterscheidet sich nicht signifikant von dem eines zermahlenen inversen Opals (schwarze Linie).

sichtbaren Teil der Lampenemission herauszufiltern. Ein Plättchen des inversen Opals wurde auf einen Objektträger aufgeklebt und auf ein inverses Mikroskop (Nikon TE 300) gelegt, so dass die $\langle 111 \rangle$ -Oberfläche dem Mikroskopobjektiv (Nikon Plan Fluor 4x/0.13) zugewandt ist. Die Lumineszenz wird durch dieses Objektiv eingesammelt, das auch gesammelte Anregungslicht durch einen Filter geblockt und durch ein InstaSpecIV CCD-Chip (1024 x 256 Pixel, Arbeitstemperatur $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$) eines Imaging Spektrometers (Oriel MS257) detektiert.

Der gleiche Aufbau kann auch genutzt werden, um das Reflexionsspektrum der Probe zu messen, indem sie mit dem Licht einer Halogen-Lampe (Mikropack DH-200) beleuchtet wird und die Filter entfernt werden. Die Position von Halogen- und UV-Lichtspot wurde präzise übereinandergelegt, um sicherzustellen, dass die identische Fläche der Probe untersucht wird. Das Reflexionsspektrum wurde mit einem Reflexionsstandard normalisiert.

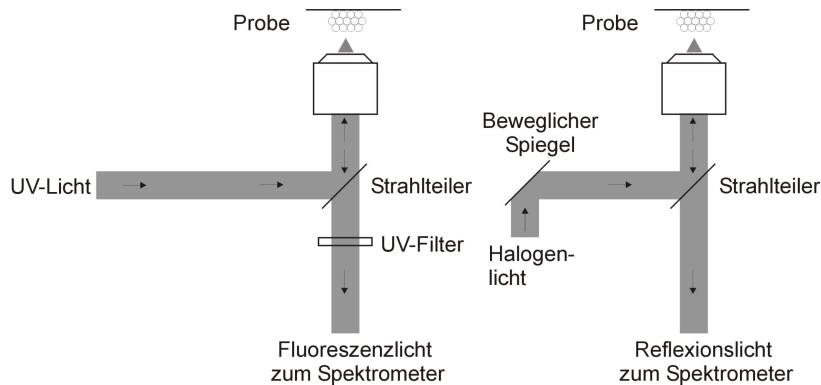


Abbildung 4.2. Links: Experimenteller Aufbau um das Emissionsspektrum zu messen. UV-Licht wird mit einem Objektiv auf die Probe fokussiert, das Emissionslicht durch das gleiche Objektiv aufgefangen und zu einem Spektrometer geführt. Rechts: Experimenteller Aufbau um das Reflexionsspektrum zu messen. Halogen-Licht wird ebenfalls mit dem Objektiv auf die Probe fokussiert, das Reflexionslicht zu dem Spektrometer geführt.

Ergebnisse und Diskussion

In Bild 4.3 werden die Lumineszenz- und Reflexionsspektren eines Tb^{3+} -dotierten inversen Opals gezeigt. Er besitzt ein Stopppband zwischen 460 und 505 nm (Fwhm), wie im Reflexionsspektrum sichtbar ist (graue Linie).

Es sind zwei Emissionsspektren sichtbar; das Erste stammt von einer Probe bei der durch Mahlen die photonische Struktur zerstört wurde (schwarze Linie), das Zweite von einer Probe mit intakter photonischer Struktur (rote Linie). Jedes Spektren-Dublett wurde bezogen auf einen Emissionspeak außerhalb des Stopppandes normalisiert (*).

Die Intensität des Emissionspeaks bei 487 nm ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$), der innerhalb der Bandlücke liegt, wird um einen Faktor 3.0 reduziert, während die anderen Emissionslinien sich nicht signifikant ändern.

In Bild 4.4 ist eine ähnliche Messung gezeigt, diesmal mit einem inversen Opal, bei dem in der Synthese PMMA-Kugeln mit 375 nm Durchmesser verwendet wurden, was zu einem Stopppband zwischen 515 und 570 nm (Fwhm) führt, wie im Reflexionsspektrum sichtbar ist (graue Linie).

Auch hier sind wieder zwei Emissionsspektren dargestellt; erstens das Emissionsspektrum einer Probe bei der durch Mahlen die photonische Struktur zerstört wurde (schwarze Linie), und das Emissionsspektrum

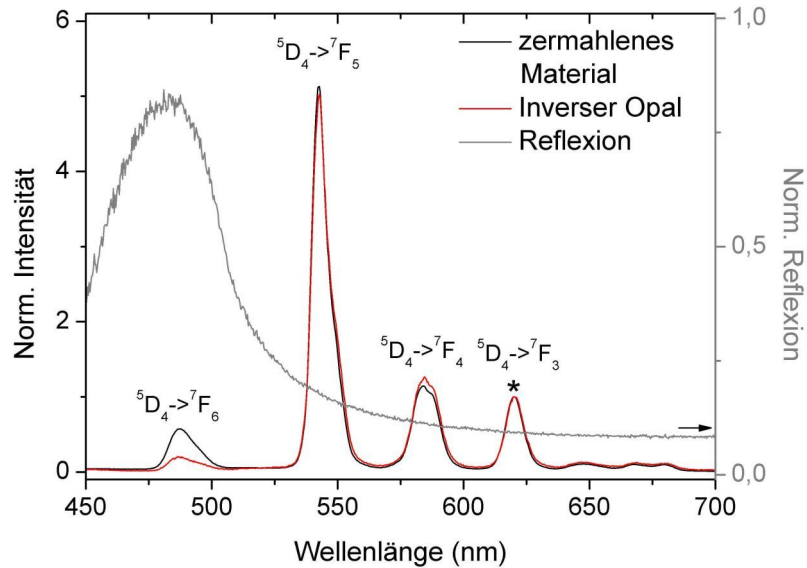


Abbildung 4.3. Emissionsspektrum eines Tb^{3+} inversen Opals, der zermahlen wurde (schwarze Linie) und für eine nicht zerstörte Probe (rote Linie) mit einem Stopppband von 460 und 505 nm (graue Linie). Die Emissionslinie wurde mit einem Emissionspeak normalisiert, der außerhalb des Stopppandes liegt (*).

einer Probe mit intakter photonischer Struktur (rote Linie). Auch hier ist das Spektren-Dublett auf einen Emissionspeak bezogen, der außerhalb des Stopppandes liegt (*).

Auch hier werden diejenigen Emissionslinien beeinflusst, deren spektrale Position mit dem Stopppband der Struktur (graue Linie) überlappt. Auf den Peak bei 487 nm (${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_6$) wurde normiert, der Peak bei 542 nm (${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$) reduziert sich um einen Faktor 3.1, der bei 583 nm (${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_4$) um einen Faktor 1.6, und der bei 620 nm (${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_3$) lediglich um einen Faktor 1.1.

4.1.4 Zusammenfassung

Obwohl in den vorherigen Kapiteln gezeigt wurde, dass das neuartige photonische Material, das aus Leuchtstoff geformt wird, eine hohe Fehlerrate und einen geringen Q-Faktor besitzt, ist es gut geeignet, um das Emissionsspektrum zu beeinflussen. Einzelne Emissionslinien können

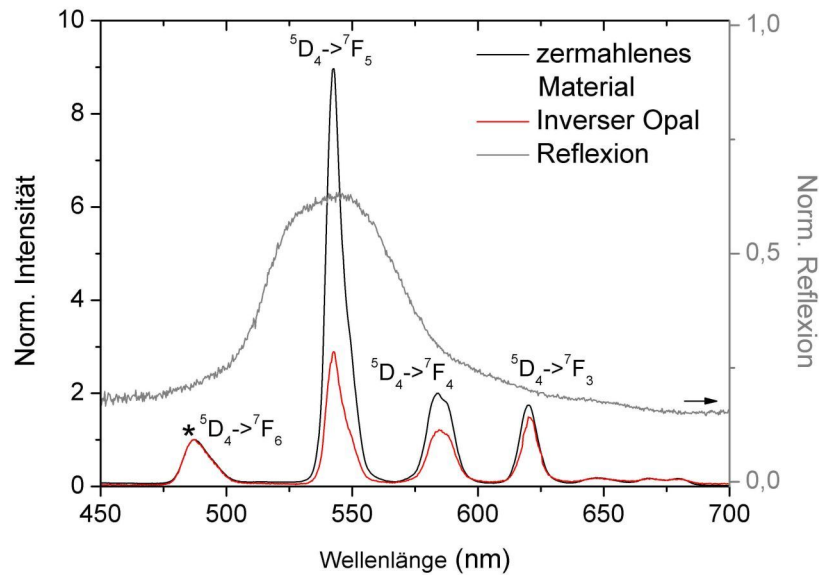


Abbildung 4.4. Emissionsspektrum eines Tb^{3+} inversen Opals, der zermahlen wurde (schwarze Linie) und für eine nicht zerstörte Probe (rote Linie) mit einem Stopppand von 460 und 505 nm (graue Linie). Die Emissionslinie wurde mit einem Emissionspeak normalisiert, der außerhalb des Stopppandes liegt (*).

durch die optische Umgebung in $\langle 111 \rangle$ -Richtung um einen Faktor 3.0-3.1 reduziert werden. Das breite Stopppand erlaubt auch eine Modifikation der Intensität mehrerer Emissionslinien. In Kapitel 2 wurde dargelegt, wie wichtig die Einstellung des Spektrums von Seltene-Erd-Leuchtstoffen ist, die in Leuchtstoffröhren, Bildschirmen und weißen LEDs eingesetzt werden. Die präsentierten Messungen zeigen, dass inverse Opale aus Terbium-Leuchtstoff vielversprechende Materialien sind, um die spektrale Zusammensetzung den Wünschen anzupassen. Dabei kann nicht nur die Lage des Stopppandes im gesamten optischen Bereich gewählt werden sondern eine Übertragung auf andere Seltene-Erd-Leuchtstoffe sollte ebenfalls problemlos möglich sein.

Aufbau zur Nutzung des richtungsabhängigen Emissionsverhaltens

5.1 Einleitung

Es ist nicht nur wichtig, das Emissionsspektrum zu verändern, sondern es auch in-situ verändern zu können. Dazu wird genutzt, dass die verwendete photonische Struktur eine unvollständige Bandlücke besitzt. Deswegen wird nur Licht in $\langle 111 \rangle$ -Richtung effizient unterdrückt. Wie in Abbildung 5.1 skizziert, ist Emission in andere Richtungen möglich. Erweitert man nun den Detektionskonus, ist eine Änderung des detektierten Emissionsspektrums zu erwarten.

Wegen der unvollständigen Bandlücke wird nur Emission in $\langle 111 \rangle$ -Richtung effizient unterdrückt. Verwendet man nun zwei verschiedene Objektive mit unterschiedlichen numerischen Aperturen (Nikon Plan Fluor 4x/0.13 und Nikon Plan Fluor 20x/0.45) kann dieser Effekt untersucht werden. Mit dem ersten Objektiv wird Licht gesammelt, das in einem Kegel mit einem Öffnungswinkel von 15° um die $\langle 111 \rangle$ -Richtung emittiert wird, also nur Lichtemission nahe zur $\langle 111 \rangle$ -Richtung. Mit dem zweiten Objektiv wird Lichtemission in einem Kegel mit einem Öffnungswinkel von 53° detektiert, also auch Anteile ohne Beeinträchtigung durch eine Bandlücke

5.2 Experiment, Ergebnisse und Diskussion

Es wird der gleiche Aufbau wie in Kapitel 4.1 verwendet, allerdings wird von der Möglichkeit des inversen Mikroskops Gebrauch gemacht, die Objektive zu wechseln (s. Abbildung 5.2).

In Bild 5.4 werden die Lumineszenz- und Reflexionsspektren von Tb^{3+} -dotierten inversen Opalen mit einem Stoppband zwischen 460 und

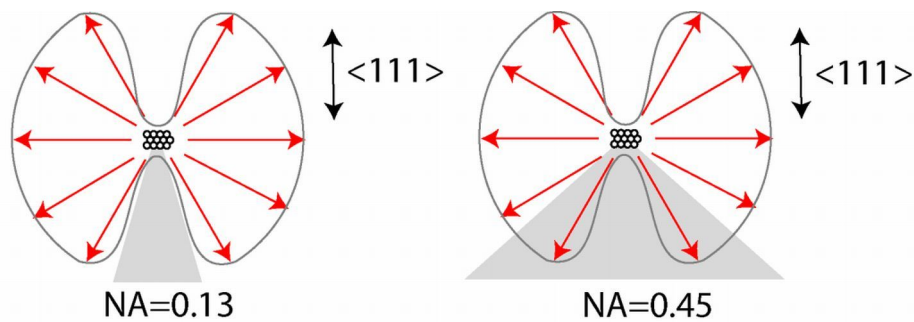


Abbildung 5.1. Skizze der richtungsabhängigen Emissionscharakteristik des inversen Opals. Die unvollständige Bandlücke unterdrückt nur Licht vollständig, welches genau senkrecht zur $\langle 111 \rangle$ -Ebene propagiert. Das heisst, das Emissionsspektrum von Licht, das in einem schmalen Kegel mit einer numerischen Apertur von 0.13 um die $\langle 111 \rangle$ -Richtung eingesammelt wird (links), wird sich von dem Spektrum von Licht unterscheiden, das in einem größeren Konus mit einer numerischen Apertur von 0.45 um die $\langle 111 \rangle$ -Richtung eingesammelt wird (rechts).

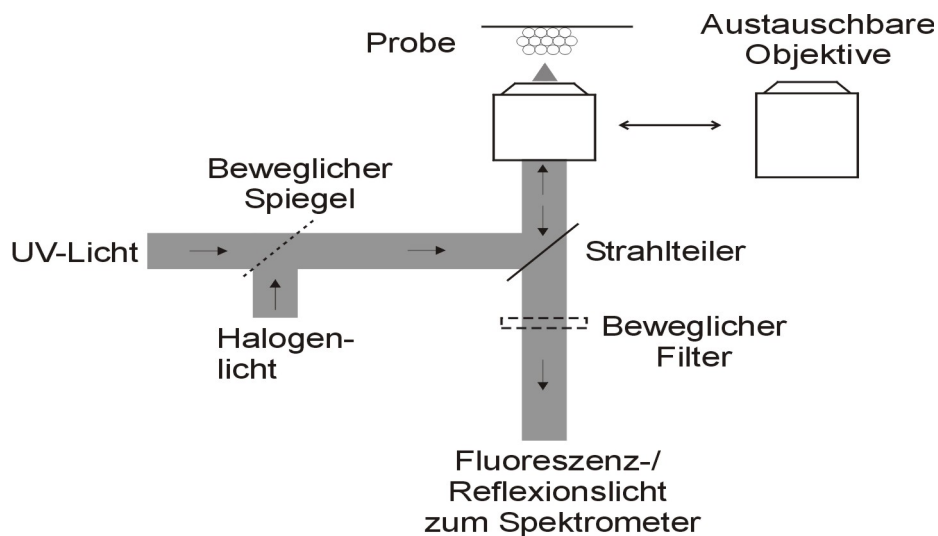


Abbildung 5.2. Aufbau für Reflexions- und Emissionsmessungen. Halogen-Licht (für Reflexionsspektren) bzw. UV-Licht (für Emissionsspektren) wird mit einem Objektiv auf die Probe fokussiert, das Reflexions- bzw. Emissionslicht zu dem Spektrometer geführt. Dabei kann das Objektiv einfach ausgetauscht werden und so der Detektionskonus geändert werden.

505 nm gezeigt (graue Linie). Es sind drei Emissionsspektren dargestellt; erstens das Emissionsspektrum einer Probe, bei der durch Mahlen die photonische Struktur zerstört wurde (schwarze Linie), dann zwei

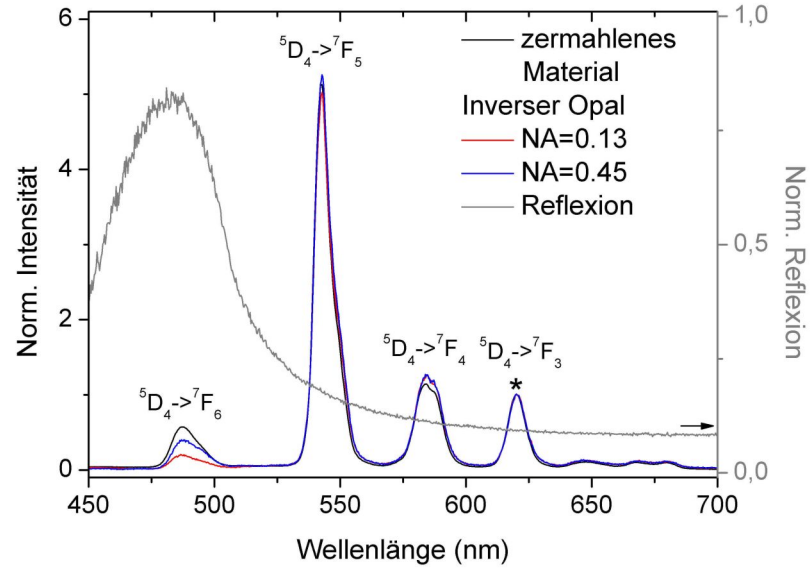


Abbildung 5.3. Emissionsspektrum eines Tb^{3+} inversen Opals, der zermahlen wurde (gepunktete Linie) und für eine nicht zerstörte Probe mit einem Stopppband von 515 und 570 nm (graue Linie) mit einem Objektiv mit kleiner NA (0.13) aufgefangen (gestrichelte Linie) und mit einem Objektiv mit höherer NA (0.45) aufgefangen (schwarze Linie).

Emissionsspektren von einer Probe mit intakter photonischer Struktur die mit zwei verschiedenen Objektiven aufgesammelt wurden. Dafür wurde ein Objektiv mit kleiner numerischer Apertur (0.13) (rote Linie) und eines mit höherer numerischer Apertur (0.45) (blaue Linie) verwendet. Jedes Spektren-Triplett wurde mit einem Emissionspeak normalisiert, der außerhalb des Stopppandes liegt (*).

Man sieht, dass der Reduktionsfaktor der Linie innerhalb des Stopppandes sich je nach Objektiv unterscheidet.

Die Intensität des Emissionspeaks bei 487 nm (${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_6$), der innerhalb der Bandlücke liegt, wird um einen Faktor 3.0 reduziert, wenn man mit dem Objektiv mit kleiner NA vor allem Licht in $\langle 111 \rangle$ -Richtung einsammelt (Vergleich schwarze und rote Linie), während mit dem Obketiv mit höherer numerischer Apertur (0.45) der Reduktionsfaktor nur 1,45 beträgt (Vergleich schwarze und blaue Linie).

Die anderen Emissionlinien ändern sich nicht signifikant.

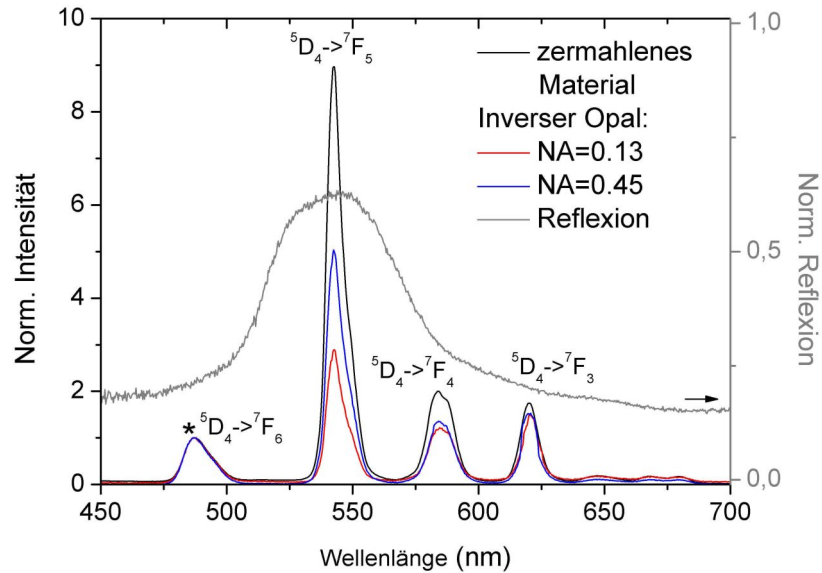


Abbildung 5.4. Emissionsspektrum eines Tb^{3+} inversen Opals, der zermahlen wurde (gepunktete Linie) und für eine nicht zerstörte Probe mit einem Stopband von 460 und 505 nm (graue Linie) mit einem Objektiv mit kleiner NA (0.13) aufgefangen (gestrichelte Linie) und mit einem Objektiv mit höherer NA (0.45) aufgefangen (schwarze Linie).

In Bild 5.4 ist eine ähnliche Messung gezeigt, diesmal mit einem inversen Opal, bei dem in der Synthese PMMA-Kugeln mit 375 nm Durchmesser verwendet wurden, was zu einem Stopband zwischen 515 und 570 nm (Fwhm) führt, wie im Reflexionsspektrum sichtbar ist (graue Linie).

Auch hier sind wieder drei Emissionsspektren sichtbar; erstens das Emissionsspektrum einer Probe ohne photonische Struktur (schwarze Linie) und die beiden Emissionsspektren einer Probe mit intakter photonischer Struktur, die mit den zwei verschiedenen Objektiven (NA=0.13 (rote Linie) und NA=0.45 (blaue Linie)) aufgesammelt wurden. Auch hier ist das Spektrum-Triplett mit einem Emissionspeak normalisiert, der ausserhalb des Stopbandes liegt (*).

Auch bei dieser Probe hängt das Spektrum des detektierten Lichts von den verwendeten Objektiven ab.

Auf den Peak bei 487 nm (${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_6$) wurde normiert. Der Peak bei 542 nm (${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$) reduziert sich um einen Faktor 3.1, wenn man

mit dem Objektiv mit kleiner NA vor allem Licht in $\langle 111 \rangle$ -Richtung einsammelt (Vergleich schwarze und rote Linie), während mit dem Objektiv mit höherer numerischer Apertur (0.45) der Reduktionsfaktor nur 1,8 beträgt (Vergleich schwarze und blaue Linie).

Der Peak bei 583 nm ($^5D_4 \rightarrow ^7F_4$) wird um einen Faktor 1.6 (NA=0.13) bzw 1.2 (NA=0.45), und der bei 620 nm ($^5D_4 \rightarrow ^7F_5$) um einen Faktor 1.1 (NA=0.13) bzw 1.1 (NA=0.45) reduziert.

5.3 Zusammenfassung

In Kapitel 4 wurde gezeigt, dass das Spektrum deutlich verändert werden kann, allerdings muss bei der Synthese gewählt werden, welche Spektrallinien in ihrer Intensität verändert werden sollen. Dies lässt sich später nicht mehr ändern. In diesem Abschnitt wurde eine einfache und erfolgreiche Methode präsentiert, um die spektrale Zusammensetzung des detektierten Lichtes dennoch in-situ zu kontrollieren. Im Bereich der Wellenlänge der Bandlücke werden einzelne Spektrallinien stark reduziert. Diese Reduktion ist richtungsabhängig. Indem die numerische Apertur der Detektionsoptik verändert wurde, konnte der Reduktionsfaktor von 3.0 auf 1.6-1.8 eingestellt werden. Das heisst für Anwendungen des Leuchtstoffs, dass man zwischen Emissionslicht, das stark von der Bandstruktur beeinflusst wird und welchem das kaum beeinflusst wird, wechseln kann.

Kathodolumineszenz

6.1 Einleitung

Der im vorigen Kapitel gezeigte Einfluss der photonischen Struktur auf die spektrale Zusammensetzung des emittierten Lichts der Tb^{3+} -dotierten inversen Opale ist auch im Kathodolumineszenzlicht sichtbar. Kathodolumineszenz (KL) bezeichnet durch in der Probe deponierte Elektronen verursachte Lumineszenz der Leuchtstoffe. Mit einem Rasterelektronenmikroskop erlaubt dies eine Untersuchung des Leuchtverhaltens auf viel kleineren Skalen.

Zur Detektion wurde ein Kathodolumineszenzdetektor genutzt, mit dem Jörn Peuser im Rahmen seiner Diplomarbeit das Rasterelektronenmikroskop (REM) SEM-6400 von der Firma JEOL erweiterte. [46] Dieser Detektor erlaubt neben den KL- auch Sekundärelektronen-Aufnahmen, ohne dass der KL-Detektor oder die Probe verschoben werden muss.

So sind Vergleiche der Lumineszenz mit der Struktur der Probenoberfläche möglich. Dies ist sehr aufschlussreich, da zum Einen eine Aussage über die Gleichmäßigkeit der Verteilung der aktiven Leuchtstoffe im inversen Opal getroffen werden kann, zum Zweiten offenbaren die REM-Aufnahmen Störungen der Struktur durch Risse, kollabierte Struktur und Kippungen der Domänen. Dies kann mit Lumineszenzstärke und Farbe verglichen werden.

Im nächsten Abschnitt wird kurz auf die Präparation der Proben und den genutzten Aufbau eingegangen. Danach werden die Ergebnisse diskutiert.

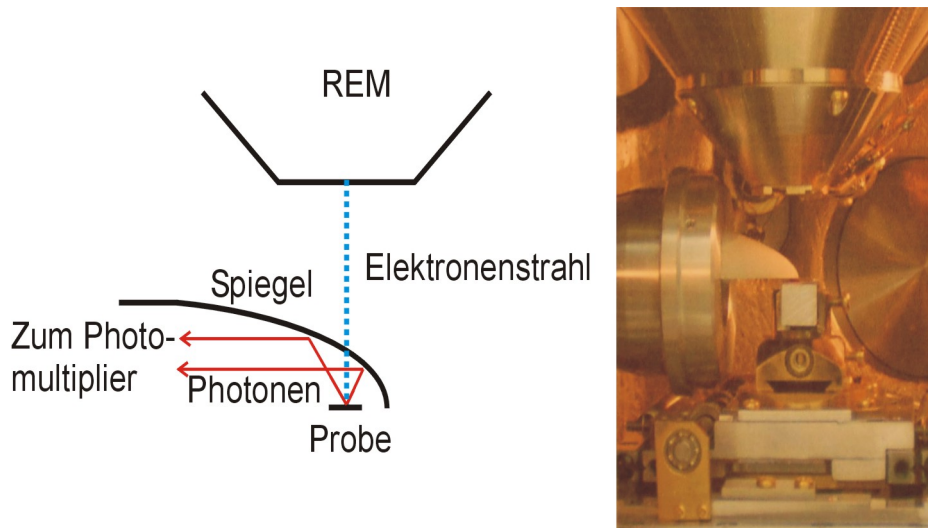


Abbildung 6.1. In ein Elektronenmikroskop wird ein Parabolspiegel eingesetzt, der erzeugte Photonen zu einem Photomultiplier leitet.

6.2 Experiment

Wie in Abbildung 6.1 dargestellt, gelangt der Elektronenstrahl durch ein ca. 1 mm großes Loch in einer Aluminium-Paraboloid-Halbschale auf die im Fokus befindliche Probe. Das dort generierte Lumineszenzlicht wird vom Parabolspiegel gesammelt und über einen Linsenleiter einem Photomultiplier (Perkin Elmer CPM MD 962) zugeführt. Die Erzeugung des KL-Bildes funktioniert entsprechend der eines Sekundärelektronenbildes, indem die Auswertungs elektronik des REM mitbenutzt wird. Wird nun bei der Bildaufnahme der Elektronenstrahl über die Probe gerastert, so wird das generierte Lumineszenzlicht dem jeweiligen Rasterpunkt zugeordnet.

Durch Einsetzen von Filtern (z.B. ein Rot-Grün-Blau-Filterset) vor den Photomultiplier erhält man zusätzlich Wellenlängeninformationen der Probe.

Eine detaillierte Diskussion soll hier nicht stattfinden, allerdings möchte ich kurz auf zwei Faktoren hinweisen, zu denen man Näheres in der Arbeit von Jörn Peuser [46] findet:

Der Parabolspiegel beeinträchtigt die Qualität des REM-Bildes kaum. Allerdings muss wegen seiner Maße ein Arbeitsabstand von 25 mm zwischen der Objektivlinse des REM und der Probe gewahrt bleiben, was die Auflösung beschränkt.

Desweiteren muss beachtet werden, dass wenn mit Hilfe des RGB-

Filtersets ein Farbbild der Probe erzeugt wird, eine korrekte Farbeichung für die wellenlängenabhängige Quanteneffizienz der Photomultiplier und die Transmission der Filter durchgeführt werden muss.

Um Aufladungserscheinungen im REM zu vermeiden, müssen alle Proben mit einer elektrisch leitenden Schicht versehen werden. Diese Beschichtung absorbiert aber einen Teil der KL-Photonen, weshalb diese Schicht so dünn wie möglich aufgetragen werden sollte. Je nach Dicke der Probe, erwies sich eine Schichtdicke von 1-2 nm Au/Pd-Legierung als ausreichend.

6.3 Ergebnisse und Interpretation

Wie bereits im vorigen Kapitel gezeigt, führt ein Überlappen der spektralen Position der Emissionslinien mit dem Stoppband der Struktur zu einer signifikanten Änderung des Emissionsspektrums. Bild 6.2 zeigt RGB-Katholumineszenz-Aufnahmen einer Tb^{3+} inversen Struktur mit einem Stoppband zwischen 515 und 570 nm (fwhm) (rechts) im Vergleich mit dem entsprechenden SEM-Bild (links). Bild 6.2b und Bild 6.2c vergrößern jeweils einen Abschnitt des oberen Bildes.

Da die Intensität der grünen Emissionslinien reduziert ist, leuchtet die Probe schwach rot. Dies zeigt klar die Interaktion der photonischen Struktur des Materials mit den Emissionseigenschaften des zugrundeliegenden Lumineszenzmaterials.

Bild 6.2b zeigt, dass kleinere Risse wenig Einfluss auf das Lumineszenzverhalten haben. Dagegen kann grünes Licht an größeren Rissen und Kanten entweichen, sowie an Stellen, wo die photonische Struktur kollabiert ist (Bild 6.2c Mitte). Bild 6.2c zeigt auch grünes Lumineszenzlicht in Bereichen, wo das REM-Bild eine intakte photonische Struktur zeigt. Das hängt nicht mit der Kippung sondern vermutlich mit der geringen Dicke des Probenplättchens zusammen, da die wenigen Gitterebenen kein ausgeprägtes Stoppband erzeugen.

In Bild 6.3 ist ein weiteres Beispiel gezeigt. Hier wird ebenfalls eine Tb^{3+} inverse Struktur mit einem Stoppband zwischen 515 und 570 nm (fwhm) (rechts) mit dem entsprechenden SEM-Bild (links) verglichen. Wie im vorherigen Beispiel (Bild 6.2), ist auch hier die grüne Emissionslinie über weite Flächen unterdrückt. Grünes Licht kann an Rissen entkommen und an Bereichen, die sich von der Oberfläche gelöst haben. Im Gegensatz zu Bild 6.2 ist die Probe gegenüber der Detektionsachse gekippt, so dass die Detektion der Emission gegenüber kleineren Störungen empfindlicher ist, wie in Bild 6.3b und 6.3c sichtbar wird.

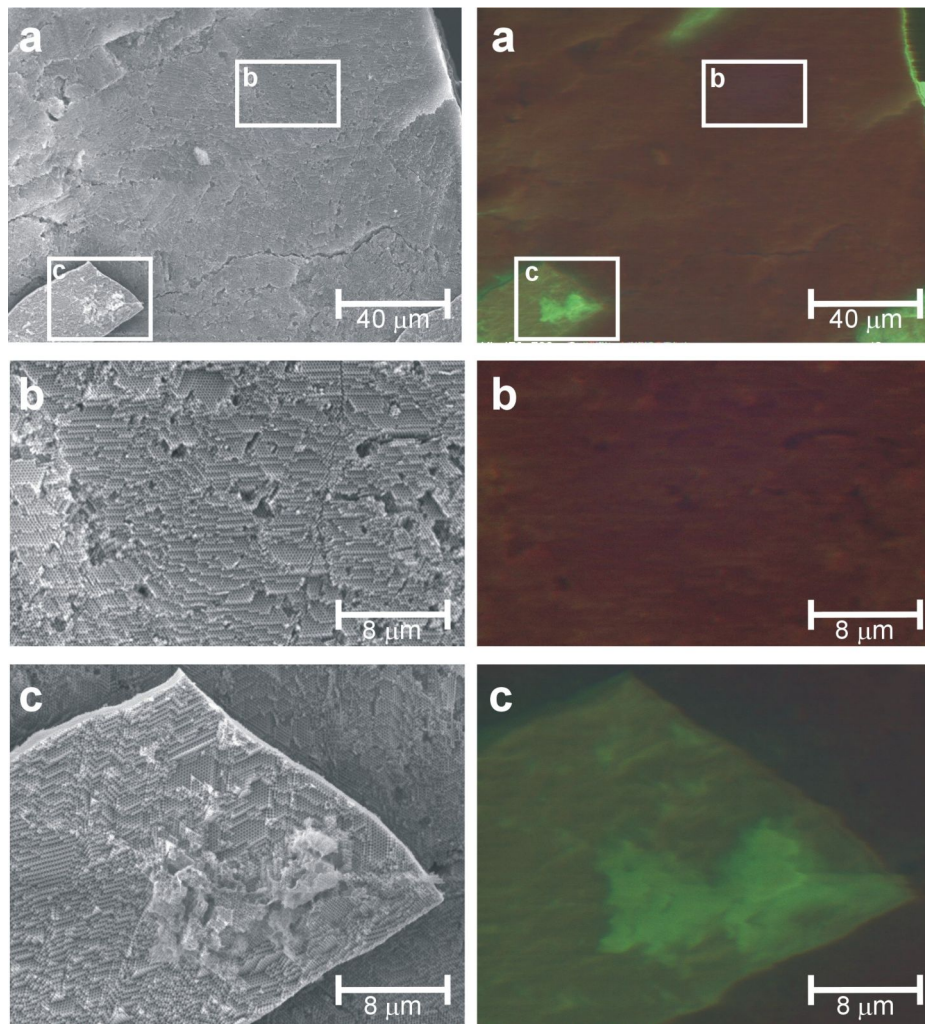


Abbildung 6.2. Untersuchung einer inversen Opalstruktur aus Tb-Leuchtstoff mit einem Stoppband zwischen 515 und 570 nm (fwhm). Links: REM-Aufnahmen, Rechts: Katholumineszenz-Aufnahmen, Bild b und Bild c vergrößern jeweils einen Abschnitt des oberen Bildes. In Bild b ist die Unterdrückung der grünen Spektrallinie trotz kleinerer Risse deutlich zu sehen. In Bild c ist grünes Licht sichtbar, da das Probenplättchen eine Dicke von nur wenigen Gitterebenen besitzt.

6.4 Zusammenfassung

Die RGB-Kathodolumineszenzbilder erlauben durch den Vergleich mit REM-Aufnahmen einen direkten Vergleich von Strukturfehlern und Lumineszenz. So konnte gezeigt werden, dass die Leuchtstoffverteilung gleichmäßig ist, und dass die Auswirkung der photonischen Struktur auf

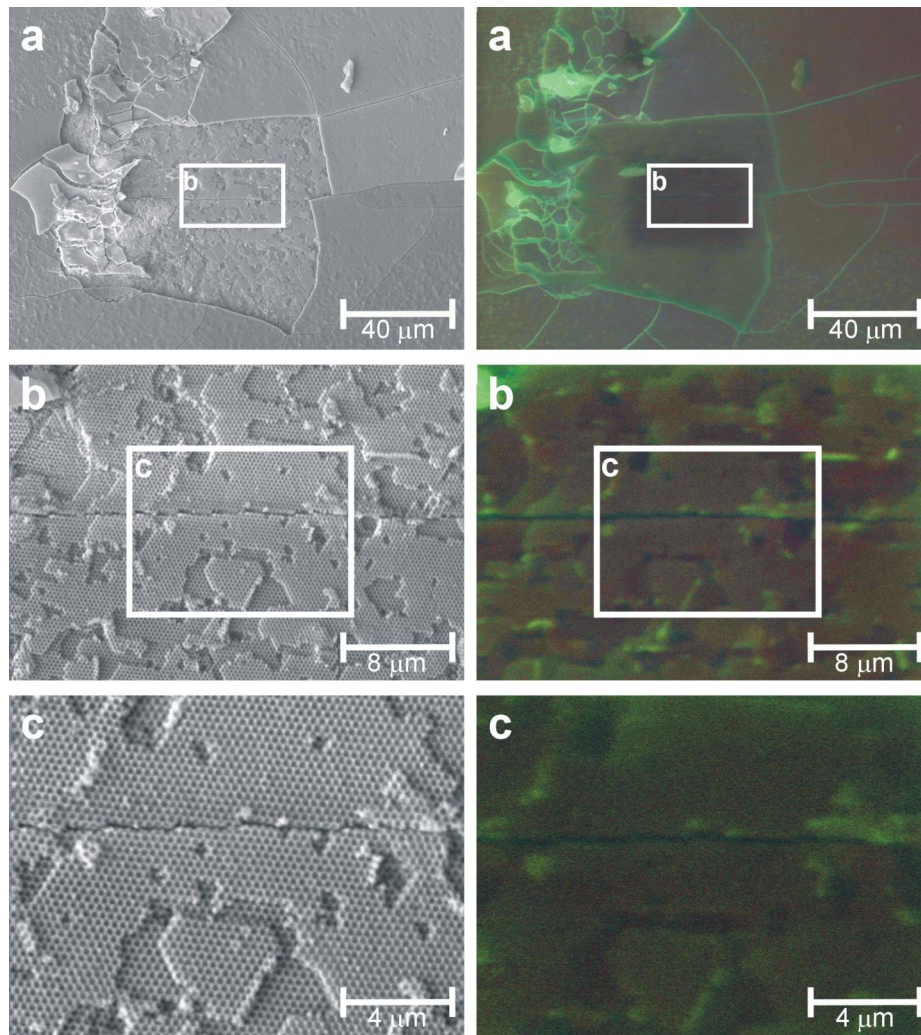


Abbildung 6.3. Untersuchung einer inversen Opalstruktur aus Tb-Leuchtstoff mit einem Stopband zwischen 515 und 570 nm (fwhm). Links: REM-Aufnahmen, Rechts: Katholumineszenz-Aufnahmen, Bild b vergrößert einen Abschnitt von Bild a, Bild c vergrößert einen Abschnitt von Bild b

das Emissionsspektrum in $\langle 111 \rangle$ -Richtung unabhängig von kleineren Störungen ist. In andere Richtungen dagegen, sind die Einflüsse von kleinen Rissen und Kanten deutlich sichtbar. In allen Richtungen ist es wichtig, dass die Strukturen genügend dick sind, damit Emissionslinien erfolgreich unterdrückt werden.

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde ein neuartiges Material untersucht, das aus einem Seltene Erd-Leuchtstoff besteht, der zu einer photonischen Struktur geformt wurde. Seltene Erd-Leuchtstoffe haben eine große industrielle Bedeutung. Sie werden zum Beispiel als Leuchtstoff in Bildröhren, Fluoreszenzlampen und weißen LEDs zugesetzt. Eine gezielte Änderung des Emissionsspektrums ist ein wichtiges Anliegen, da hiermit eine Kontrolle der Farbe der Lampen und LEDs möglich ist.

Als photonische Struktur wurde eine inverse Opalstruktur gewählt, die selbstorganisiert synthetisiert wird. So könnte dieses neuartige Material in den großen Mengen hergestellt werden, die für eine Verwendung in Lichtquellen nötig wäre. Als Leuchtstoff wurde der grüne Leuchtstoff $\text{LaPO}_4:\text{Tb}^{3+}$ ausgesucht, eine Übertragung auf andere Seltene Erd-Leuchtstoffe ist aber möglich.

Ein wesentlicher Teil dieser Arbeit bestand aus der Entwicklung von Charakterisierungsmethoden für diese Materialien. dabei waren die wesentlichen Ergebnisse:

- Es ist eine gleichmäßige Leuchtstoffverteilung durch den gesamten inversen Opal gegeben. Dies wurde sowohl mit konfokalen Mikroskop- als auch Katholumineszenzaufnahmen überprüft.
- Die selbstorganisierte Synthese führt zu einem geringen Q-Faktor von 10 bis 20 und zu einer hohen Anzahl von Störstellen. Die mittlere Streulänge beträgt dabei etwa $6\text{ }\mu\text{m}$.
- Durch den Vergleich von Katholumineszenz- mit Elektronenmikroskopaufnahmen konnte gezeigt werden, dass kleinere Störungen und Risse der Struktur kaum Auswirkung auf das Lumineszenzverhalten haben. Eine gewisse Größe der photonischen Struktur ist aber nötig.

- Es ist möglich, die Bandlücke gezielt zu setzen.
- In Bereich der Wellenlänge der Bandlücke wurden einzelne Spektrallinien um einen Faktor 3.0 reduziert.
- Da diese Reduktion richtungsabhängig ist, kann das Spektrum des detektierten Lichtes in-situ verändert werden, indem die numerische Apertur der Detektionsoptik verändert wird. So konnte der Reduktionsfaktor von 3.0 auf 1.5 eingestellt werden.

Das neue Material ist trotz hoher Fehlerrate und geringem Q-Faktor gut zur Beeinflussung des Emissionsspektrums geeignet. Die spektrale Zusammensetzung des aufgefangenen Lichtes kann mit dem neuen Aufbau in-situ verändert werden.

Literatur

1. S John, Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices, *PHYSICAL REVIEW LETTERS*, **58** (1987) 2486–2489.
2. E Yablonovitch, Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics, *PHYSICAL REVIEW LETTERS*, **58** (1987) 2059–2062.
3. N Vats, S John und K Busch, Theory of fluorescence in photonic crystals, *PHYSICAL REVIEW A*, **65** (2002).
4. A Mekis, JC Chen, I Kurland, SH Fan, PR Villeneuve und JD Joannopoulos, High transmission through sharp bends in photonic crystal waveguides, *PHYSICAL REVIEW LETTERS*, **77** (1996) 3787–3790.
5. YA Vlasov, M O’Boyle, HF Hamann und SJ McNab, Active control of slow light on a chip with photonic crystal waveguides, *NATURE*, **438** (2005) 65–69.
6. J Scheuer, WMJ Green, G DeRose und A Yariv, Low-threshold two-dimensional annular Bragg lasers, *OPTICS LETTERS*, **29** (2004) 2641–2643.
7. E Chow, A Grot, LW Mirkarimi, M Sigalas und G Girolami, Ultracompact biochemical sensor built with two-dimensional photonic crystal microcavity, *OPTICS LETTERS*, **29** (2004) 1093–1095.
8. Liying Cui, Wen Shi, Jingxia Wang, Yanlin Song, Huimin Ma und Lei Jiang, Enhanced sensitivity in a Hg²⁺ sensor by photonic crystals, *ANALYTICAL METHODS*, **2** (2010) 448–450.
9. JB Pendry und DR Smith, Reversing light with negative refraction, *PHYSICS TODAY*, **57** (2004) 37–43.
10. P Lodahl, AF van Driel, IS Nikolaev, A Irman, K Overgaag, DL Vanmaekelbergh und WL Vos, Controlling the dynamics of spontaneous emission from quantum dots by photonic crystals, *NATURE*, **430** (2004) 654–657.

11. PD Garcia, A Blanco, A Shavel, N Gaponik, A Eychmueller, B Rodriguez-Gonzalez, LM Liz-Marzan und C Lopez, Quantum dot thin layers templated on ZnO inverse opals, *ADVANCED MATERIALS*, **18** (2006) 2768+.
12. M Megens, JEGJ Wijnhoven, A Lagendijk und WL Vos, Light sources inside photonic crystals, *JOURNAL OF THE OPTICAL SOCIETY OF AMERICA B-OPTICAL PHYSICS*, **16** (1999) 1403–1408.
13. J Kalkman, E de Bres, A Polman, Y Jun, DJ Norris, DC ‘t Hart, JP Hoo-genboom und A van Blaaderen, Selective excitation of erbium in silicon-infiltrated silica colloidal photonic crystals, *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*, **95** (2004) 2297–2302.
14. M Aleshyna, S Sivakumar, M Venkataramanan, AG Brolo und FCJM van Veggel, Significant suppression of spontaneous emission in SiO₂ photonic crystals made with Tb³⁺-doped LaF₃ nanoparticles, *JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C*, **111** (2007) 4047–4051.
15. MR Krames, OB Shchekin, R Mueller-Mach, GO Mueller, L Zhou, G Harbers und MG Craford, Status and future of high-power light-emitting diodes for solid-state lighting, *JOURNAL OF DISPLAY TECHNOLOGY*, **3** (2007) 160–175.
16. P Schlotter, R Schmidt und J Schneider, Luminescence conversion of blue light emitting diodes, *APPLIED PHYSICS A-MATERIALS SCIENCE & PROCESSING*, **64** (1997) 417–418.
17. Z Liu, S Liu, K Wang und X Luo, Measurement and numerical studies of optical properties of YAG:Ce phosphor for white light-emitting diode packaging, *APPLIED OPTICS*, **49** (2010) 247–257.
18. A Oertel, C Lengler, Th Walther und M Haase, Photonic Properties of Inverse Opals Fabricated from Lanthanide-Doped LaPO₄ Nanocrystals, *CHEMISTRY OF MATERIALS*, **21** (2009) 3883–3888.
19. YN Xia, B Gates, YD Yin und Y Lu, Monodispersed colloidal spheres: Old materials with new applications, *ADVANCED MATERIALS*, **12** (2000) 693–713.
20. HS Sozuer, JW Haus und R Inguva, Photonic bands - convergence problems with the plane-wave method, *PHYSICAL REVIEW B*, **45** (1992) 13962–13972.
21. RC Schrodén, M Al-Daous und A Stein, Self-modification of spontaneous emission by inverse opal silica photonic crystals, *CHEMISTRY OF MATERIALS*, **13** (2001) 2945–2950.

22. JD Joannopoulos, Photonic Crystals: Molding the Flow of Light (Princeton Univ Pr 1995) .
23. AF Koenderink, Emission and transport of light in photonic crystals., Dissertation, University of Amsterdam, 2003. URL: <http://www.koenderink.info/femius/publications.html>.
24. H Wu, XM Zhang, CF Guo, R Xu, MM Wu und Q Su, Three-band white light from InGaN-based blue LED chip precoated with green/red phosphors, *IEEE PHOTONICS TECHNOLOGY LETTERS*, **17** (2005) 1160–1162.
25. Z Hao, J Zhang, X Zhang, X Sun, Y Luo, S Lu und X Wang, White light emitting diode by using α -Ca₂P₂O₇ : Eu²⁺, Mn²⁺ phosphor, *APPLIED PHYSICS LETTERS*, **90** (2007).
26. WJ Park, SG Yoon und DH Yoon, Photoluminescence properties of Y₂O₃ co-doped with Eu and Bi compounds as red-emitting phosphor for white LED, *JOURNAL OF ELECTRO CERAMICS*, **17** (2006) 41–44.
27. JH Hao, J Gao und M Cocivera, Green, blue, and yellow cathodoluminescence of Ba₂B₅O₉Cl thin-films doped with Tb³⁺, Tm³⁺, and Mn²⁺, *APPLIED PHYSICS LETTERS*, **82** (2003) 2224–2226.
28. XG Xu, J Chen, SZ Deng, NS Xu und J Lin, Cathodoluminescent properties of nanocrystalline Lu₃Ga₅O₁₂:Tb³⁺ phosphor for field emission display application, *JOURNAL OF VACUUM SCIENCE & TECHNOLOGY B*, **28** (2010) 490–494.
29. K Riwozki, H Meyssamy, H Schnablegger, A Kornowski und M Haase, Liquid-phase synthesis of colloids and redispersible powders of strongly luminescing LaPO₄ : Ce,Tb nanocrystals, *ANGEWANDTE CHEMIE-INTERNATIONAL EDITION*, **40** (2001) 573–576.
30. K Kompe, H Borchert, J Storz, A Lobo, S Adam, T Moller und M Haase, Green-emitting CePO₄ : Th/LaPO₄ core-shell nanoparticles with 70% photoluminescence quantum yield, *ANGEWANDTE CHEMIE-INTERNATIONAL EDITION*, **42** (2003) 5513–5516.
31. K Busch und S John, Photonic band gap formation in certain self-organizing systems, *PHYSICAL REVIEW E*, **58** (1998) 3896–3908.
32. RC Schroden, M Al-Daous, CF Blanford und A Stein, Optical properties of inverse opal photonic crystals, *CHEMISTRY OF MATERIALS*, **14** (2002) 3305–3315.
33. M Notomi, K Yamada, A Shinya, J Takahashi, C Takahashi und I Yokohama, Extremely large group-velocity dispersion of line-defect waveguides in photonic crystal slabs, *PHYSICAL REVIEW LETTERS*, **87** (2001).

34. S Ogawa, K Tomoda und S Noda, Effects of structural fluctuations on three-dimensional photonic crystals operating at near-infrared wavelengths, *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*, **91** (2002) 513–515.
35. M Campbell, DN Sharp, MT Harrison, RG Denning und AJ Turberfield, Fabrication of photonic crystals for the visible spectrum by holographic lithography, *NATURE*, **404** (2000) 53–56.
36. JEGJ Wijnhoven, L Bechger und WL Vos, Fabrication and characterization of large macroporous photonic crystals in titania, *CHEMISTRY OF MATERIALS*, **13** (2001) 4486–4499.
37. JEGJ Wijnhoven und WL Vos, Preparation of photonic crystals made of air spheres in titania, *SCIENCE*, **281** (1998) 802–804.
38. YA Vlasov, XZ Bo, JC Sturm und DJ Norris, On-chip natural assembly of silicon photonic bandgap crystals, *NATURE*, **414** (2001) 289–293.
39. A Blanco, E Chomski, S Grabtchak, M Ibisate, S John, SW Leonard, C Lopez, F Meseguer, H Miguez, JP Mondia, GA Ozin, O Toader und HM van Driel, Large-scale synthesis of a silicon photonic crystal with a complete three-dimensional bandgap near 1.5 micrometres, *NATURE*, **405** (2000) 437–440.
40. JS King, DP Gaillot, E Graugnard und CJ Surnmers, Conformally back-filled, non-close-packed inverse-opal photonic crystals, *ADVANCED MATERIALS*, **18** (2006) 1063+.
41. A Stein, F Li und NR Denny, Morphological control in colloidal crystal templating of inverse opals, hierarchical structures, and shaped particles, *CHEMISTRY OF MATERIALS*, **20** (2008) 649–666.
42. T Wilson, Theory and Practice of Scanning Optical Microscopy (Academic Press In 1984) .
43. D Hefft, Charakterisierung der Leuchtstoffverteilung in dotierten photonischen Kristallen, Bachelor's thesis, TU Darmstadt, (Germany 2008) .
44. AF Koenderink, M Megens, G van Soest, WL Vos und A Lagendijk, Enhanced backscattering from photonic crystals, *PHYSICS LETTERS A*, **268** (2000) 104–111.
45. MB Vandermark, MP Vanalbada und A Lagendijk, Light-Scattering in Strongly Scattering Media - Multiple-Scattering and Weak Localisation, *PHYSICAL REVIEW B*, **37** (1988) 3575–3592.
46. J Peuser, Aufbau eines Kathodolumineszenzdetektors für die Charakterisierung von farbstoffbeladenen Molekularsieb-Proben, Diploma thesis, TU Darmstadt, (Germany 2003) .

Betreute Bachelorarbeiten

Dennis Hefft, Charakterisierung der Leuchtstoffverteilung in dotierten photonischen Kristallen, Februar 2008

Manuela Lukas, Aufbau einer Apparatur zur Reflexionsspektroskopie und spektroskopische Untersuchung photonischer Kristalle, August 2007

Julia Hildmann, Fluoreszenzlebensdauern von Europium-Ionen in Inversen Opalen, Dezember 2006

Lebenslauf

Persönliche Daten

	Cornelia Lengler geb. am 2. Mai 1979 in Saarbrücken
Eltern:	Dorothee Lappehsen-Lengler Rolf Lengler

Ausbildung

1985 - 1989	Weyerberggrundschule, Saarbrücken
1989 - 1998	Otto-Hahn-Gymnasium
Juni 1998	Abitur

Hochschulausbildung

10/1998 - 01/2005	Studium der Physik, Technischen Universität Darmstadt
09/2001 - 06/2002	Auslandsaufenthalt, University of Bristol, England
Diplomarbeit	Entwicklung und Evaluation eines DSP-basierten Systems zur Amplitudenmodulationsspektroskopie von Stickstoffmonoxid
Januar 2005	Abschluss: Diplom mit Auszeichnung
05/2005 - 7/2010	Promotionsstudium in der AG Prof. Walther an der Technischen Universität Darmstadt
07/2005 - 6/2008	Promotionsstipendium zur Förderung von Nachwuchswissenschaftlerinnen und Nachwuchswissenschaftler an der Technischen Universität

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich die Gelegenheit nutzen, um allen Personen ausdrücklich zu danken, die durch ihre direkte oder indirekte Unterstützung die Anfertigung dieser Arbeit ermöglicht haben.

- Prof. Dr. Thomas Walther danke ich für die Aufnahme in seiner Arbeitsgruppe und die Möglichkeit diese Dissertation anzufertigen.
- Dr. Franco Laeri danke ich für die Betreuung und die kreativen, wissenschaftlichen und technischen Ideen.
- Prof. Dr. Markus Haase und Anke Örtel danke ich für die innovativen Materialien, die ich untersuchen durfte.
- Prof. Dr. Gerhard Birkel danke ich für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens.
- Dr. Mathias Sinther danke ich für seinen uneingeschränkten wissenschaftlichen und organisatorischen Einsatz für die Arbeitsgruppe.
- Den Bachelorstudenten Julia Hildmann, Denis Hefft und Manuela Lukas danke ich für die Mitarbeit an diesem Projekt.
- Herrn Jourdan und Herrn Weick danke ich für die Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop, für die geduldigen Experimente mit Beschichtungen und für die Kathodolumineszenzaufnahmen.
- Die Feinmechanikwerkstatt bestehend aus Herrn Kalbfleisch, Herrn Jeretzki, Herrn Wagenknecht, Herrn Hoffmann, sowie den zahlreichen Lehrlingen, hat mit ihrem Engagement die benötigten mechanischen Komponenten immer zügig und zu meiner vollsten Zufriedenheit hergestellt.

- Für die EDV-Betreuung danke ich Herrn Holzfuss und Herrn Schmutzler. Bei elektronischen Problemen stand Herr Baumann mit Rat und Tat zur Seite.
- Der gesamten Arbeitsgruppe Laser und Quantenoptik danke ich für die konstruktive Zusammenarbeit.
- Ausserdem danke ich all denjenigen, die immer ein offenes Ohr für mich hatten und mir Kraft und Mut gespendet haben, wenn es mal nicht so gut voranging. Insbesondere danke ich Arno Kretschmer, Ute Förster, Alexander Heckmann, Christian Heinisch, Julia Hahn, Alexandru Popescu und Kai Schorstein.
- Ein Dank geht an meine Eltern, die schon im Kindesalter meine Begeisterung und Neugier bei der Entdeckung und Erforschung des Alltags gefördert und damit mein Interesse an den Naturwissenschaften geweckt haben.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die hier vorliegende Dissertation selbstständig verfasst habe. Ich habe dazu keine weiteren als die angeführten Hilfsmittel benutzt und die aus anderen Quellen entnommenen Stellen als solche gekennzeichnet.

Ich versichere weiterhin, dass ich bisher noch keinen Versuch zur Promotion unternommen habe.

Darmstadt, den 14. Juli 2010

(Cornelia Lengler)

